

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO 4 / 11394

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 26 OCT 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 49 502.9

Anmeldetag: 23. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: Bayer CropScience AG, 40789 Monheim/DE

Bezeichnung: 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide

IPC: C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

SL

Stremme

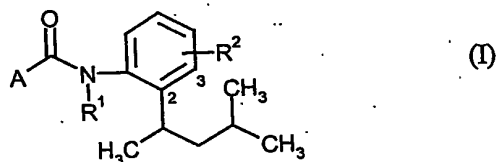
BEST AVAILABLE COPY

1,3-Dimethylbutylcarboxanilide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. WO 03/010149, WO 02/059086, WO 02/38542, EP-A 0 824 099, EP-A 0 591 699, EP-A 0 589 301, EP-A 0 545 099, JP 11-335364 und JP 10-251240), wie z.B. N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (WO 03/010149), N-Allyl-N-[2-(1,3-dimethylbutyl)phenyl]-1-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid (WO 02/059086), N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-1-methyl-4-(trifluormethyl)-1H-pyrrol-3-carboxamid (WO 02/38542), N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-2-methyl-4,5-dihydrofuran-3-carboxamid (JP 11-335364). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I)



gefunden, in welcher

R^1 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl; Halogen- $(C_1$ - C_3 -alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, Halogen- $(C_1$ - C_3 -alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

$(C_1$ - C_8 -Alkyl)carbonyl, $(C_1$ - C_8 -Alkoxy)carbonyl, $(C_1$ - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl, $(C_3$ - C_8 -Cycloalkyl)carbonyl; $(C_1$ - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, $(C_1$ - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, $(Halogen-C_1$ - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl, $(C_3$ - C_8 -Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder $-C(=O)C(=O)R^3$, $-CONR^4R^5$ oder $-CH_2NR^6R^7$ steht,

R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht,

R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

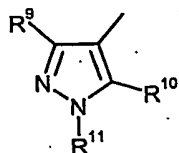
R^4 und R^5 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^8 enthalten kann,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_8 -Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R^6 und R^7 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^8 enthalten kann,

R^8 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht,

A für den Rest der Formel (A1)



(A1) steht, in welcher

R^9 für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, Aminocarbonyl oder Aminocarbonyl- C_1 - C_4 -alkyl steht,

R^{10} für Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy- C_1 - C_4 -alkyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, oder für Phenyl steht,

mit der Maßgabe,

a) dass R^9 nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R^{10} für Wasserstoff oder Chlor, R^{11} für Methyl und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff

stehen,

- b) dass R^9 nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{10} für Wasserstoff, Fluor, Trifluormethyl oder Methyl steht, R^{11} für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R^1 für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

- 10 A für den Rest der Formel (A2)



(A2) steht, in welcher

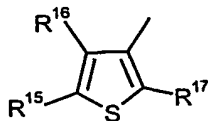
R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

R^{14} für Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

mit der Maßgabe, dass R^{14} nicht für Methyl steht, wenn R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder Methyl stehen und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

oder

- A für den Rest der Formel (A3)



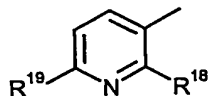
(A3) steht, in welcher

R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

R^{17} für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

25 oder

- A für den Rest der Formel (A4)



(A4) steht, in welcher

R^{18} für Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen

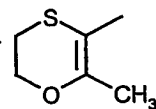
R^{19} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl steht,

mit der Maßgabe,

- a) dass R^{18} nicht für Trifluormethyl, Methyl, Chlor oder Methylthio steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht,
- b) dass R^{18} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht und R^1 für (C_1 - C_6 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A5)

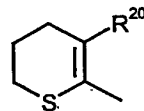


(A5) steht,

mit der Maßgabe, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen, wenn A für A5 steht,

oder

A für den Rest der Formel (A6)

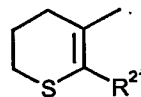


(A6) steht, in welcher

R^{20} für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A7)

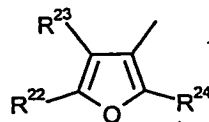


(A7) steht, in welcher

R^{21} für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

25 oder

A für den Rest der Formel (A8)



(A8) steht, in welcher

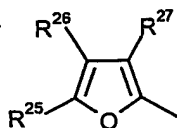
R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R^{24} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 to 5 Halogenatomen steht,

mit der Maßgabe, dass R^{24} nicht für Methyl steht, wenn R^{22} und R^{23} für Wasserstoff oder Methyl stehen und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

5 oder

A für den Rest der Formel (A9)

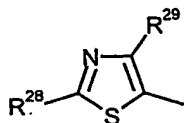


(A9) steht, in welcher

R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

10 R^{27} für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit bis 5 Halogenatomen steht, oder

A für den Rest der Formel (A10)



(A10) steht, in welcher

15 R^{28} für Wasserstoff, Halogen, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R^{29} für Halogen, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

mit der Maßgabe,

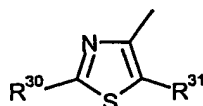
20 a) dass R^{29} nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R^{28} für Wasserstoff oder Methyl steht und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

b) dass R^{29} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{11} für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R^1 für $(C_1$ - C_6 -Alkyl)carbonyl, $(C_1$ - C_6 -Alkoxy)carbonyl, $(C_1$ - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl; $(C_1$ - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, $(C_1$ - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

25

oder

A für den Rest der Formel (A11)



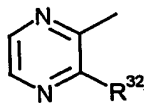
(A11) steht, in welcher

R^{30} für Wasserstoff, Halogen, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und
 R^{31} für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

5

A für den Rest der Formel (A12)



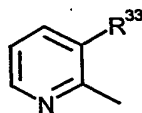
(A12) steht, in welcher

R^{32} für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,
 mit der Maßgabe, dass R^{32} nicht für Chlor steht, wenn R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

10

oder

A für den Rest der Formel (A13)



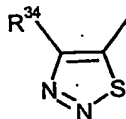
(A13) steht, in welcher

R^{33} für Halogen, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

15

oder

A für den Rest der Formel (A14)



(A14) steht, in welcher

20

 R^{34} für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

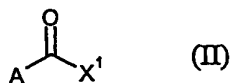
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren; wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.

25

Weiterhin wurde gefunden, dass man 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I) erhält, indem man

30

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

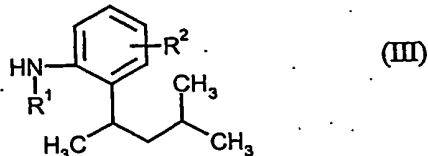


in welcher

A die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X¹ für Halogen oder Hydroxy steht,

mit Anilin-Derivaten der Formel (III)



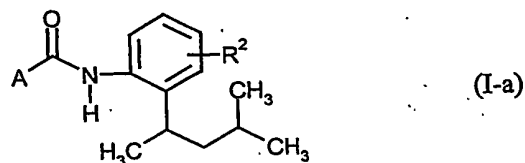
in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in

Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

b) Hexylcarboxanilide der Formel (I-a)



in welcher A und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben

mit Halogeniden der Formel (IV)



in welcher

X² für Chlor, Brom oder Iod steht,

R¹ für C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

(C₁-C₈-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalk-

oxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R³, CONR⁴R⁵ oder -CH₂NR⁶R⁷ steht,

wobei R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Die erfindungsgemäßen 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Restdefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind im Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte der Formel (I) wie für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₄-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R³, -CONR⁴R⁵ oder -CH₂NR⁶R⁷.

R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trifluormethoxymethyl; Formyl, -CH₂-CHO, -(CH₂)₂-CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂-CO-CH₂CH₃, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO-CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH(CH₃)₂, -CH₂-CO₂CH₃, -CH₂-CO₂CH₂CH₃,

$-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CCl}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$,
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$,
 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$,
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$;

Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, iso-Propylcarbonyl, tert-Butylcarbonyl,
 Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Cyclopropylcarbonyl; Trifluorme-
 thylcarbonyl, Trifluormethoxycarbonyl, oder $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$ oder $-\text{CH}_2\text{NR}^6\text{R}^7$.

R^1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Methoxymethyl, Formyl,
 $-\text{CH}_2-\text{CHO}$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{C}(=\text{O})\text{CHO}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_3$,
 $-\text{C}(=\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

R^2 steht bevorzugt für Wasserstoff.

R^2 steht außerdem bevorzugt für Fluor, wobei Fluor besonders bevorzugt in 4-, 5- oder 6-
 Position, ganz besonders bevorzugt in 4- oder 6-Position, insbesondere in 4-Position des
 Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

R^2 steht außerdem bevorzugt für Chlor, wobei Chlor besonders bevorzugt in 5-Position des
 Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

R^2 steht außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl besonders bevorzugt in 3-Position des
 Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

R^2 steht außerdem bevorzugt für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl besonders bevorzugt in
 4- oder 5-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

R^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 -
 C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_3 -
 alkyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R^3 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, tert-Butyl,
 Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, tert-Butoxy, Methoxymethyl, Cyclopropyl; Trifluor-
 methyl, Trifluormethoxy.

R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 -
 C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -
 Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R^4 und R^5 bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt
 einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 -

C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁸ enthalten kann.

5 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxymethyl.

10 R⁴ und R⁵ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin, Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R⁸ substituiert sein kann.

15 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Halogen cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

20 R⁶ und R⁷ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁸ enthalten kann.

25 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxymethyl.

30 R⁶ und R⁷ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin, Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R⁸ substituiert sein kann.

R⁸ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

R⁸ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl.

35

A steht bevorzugt für einen der oben angegebenen Reste

A1, A2, A3, A4, A5, A8, A9, A10, A11, A12 oder A13.

A steht besonders bevorzugt für einen der oben angegebenen Reste

A1, A2, A4, A5, A8, A10, A12 oder A13.

A steht ganz besonders bevorzugt für den Rest A1.

5 A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für den Rest A2.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für den Rest A4.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für den Rest A5.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für den Rest A8.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für den Rest A10.

10 A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für den Rest A12.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für den Rest A13.

R⁹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Cyclopropyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, Aminocarbonyl, Aminocarbonylmethyl oder Aminocarbonylethyl, mit der Maßgabe,

20 a) dass R⁹ nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R¹⁰ für Wasserstoff oder Chlor, R¹¹ für Methyl und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

25 b) dass R⁹ nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R¹⁰ für Wasserstoff, Fluor, Trifluormethyl oder Methyl steht, R¹¹ für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R¹ für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

30 R⁹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Monofluormethyl, Monofluorethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Pentafluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Difluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethylthio oder Difluormethylthio, mit der Maßgabe,

- 5 a) dass R⁹ nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R¹⁰ für Wasserstoff oder Chlor, R¹¹ für Methyl und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen,
- b) dass R⁹ nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R¹⁰ für Wasserstoff, Fluor, Trifluormethyl oder Methyl steht, R¹¹ für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R¹ für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.
- 10 R⁹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, iso-Propyl, Monofluormethyl, -CHFCH₃, Difluormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Pentafluorethyl, Methoxy, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy, mit der Maßgabe,
- 15 a) dass R⁹ nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R¹⁰ für Wasserstoff oder Chlor, R¹¹ für Methyl und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen,
- b) dass R⁹ nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R¹⁰ für Wasserstoff, Fluor, Trifluormethyl oder Methyl steht, R¹¹ für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R¹ für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.
- 20 R⁹ steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Chlor, Methyl, -CHFCH₃, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy mit der Maßgabe,
- 25 a) dass R⁹ nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R¹⁰ für Wasserstoff oder Chlor, R¹¹ für Methyl und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen,
- 30 b) dass R⁹ nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R¹⁰ für Wasserstoff, Fluor, Trifluormethyl oder Methyl steht, R¹¹ für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R¹ für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl,
- 35

(Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

- 5 R¹⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen.
- R¹⁰ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod, Methyl oder -CHFCH₃.
- R¹⁰ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder -CHFCH₃.
- 10 R¹¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.
- R¹¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl oder Phenyl.
- R¹¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Phenyl.
- 15 R¹¹ steht insbesondere bevorzugt für Methyl.
- R¹² und R¹³ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.
- 20 R¹² und R¹³ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.
- R¹² und R¹³ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methyl.
- 25 R¹² und R¹³ stehen insbesondere bevorzugt jeweils für Wasserstoff.
- R¹⁴ steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, mit der Maßgabe, dass R¹⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹² und R¹³ für Wasserstoff oder Methyl stehen und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
- 30 R¹⁴ steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Trichlormethoxy, mit der Maßgabe, dass R¹⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹² und R¹³ für Wasserstoff oder Methyl stehen und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
- R¹⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Trifluormethyl oder 35 Trifluormethoxy,

mit der Maßgabe, dass R^{14} nicht für Methyl steht, wenn R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder Methyl stehen und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

R^{14} steht insbesondere bevorzugt für Chlor, Iod oder Methyl,

mit der Maßgabe, dass R^{14} nicht für Methyl steht, wenn R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder Methyl stehen und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

R^{15} und R^{16} stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

R^{15} und R^{16} stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.

R^{15} und R^{16} stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methyl.

R^{15} und R^{16} stehen insbesondere bevorzugt jeweils für Wasserstoff.

R^{17} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

R^{17} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl.

R^{17} steht ganz besonders bevorzugt für Methyl.

R^{18} steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen mit der Maßgabe,

a) dass R^{18} nicht für Trifluormethyl, Methyl, Chlor oder Methylthio steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht,

b) dass R^{18} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht und R^1 für (C_1 - C_6 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)-carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

R^{18} steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Trichlormethoxy

mit der Maßgabe,

- a) dass R^{18} nicht für Trifluormethyl, Methyl, Chlor oder Methylthio steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht,
- b) dass R^{18} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht und R^1 für $(C_1-C_6\text{-Alkyl})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_6\text{-Alkoxy})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_4\text{-Alkoxy-}C_1-C_4\text{-alkyl})\text{carbonyl}$; $(C_1-C_6\text{-Halogenalkyl})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_6\text{-Halogenalkoxy})\text{carbonyl}$, $(\text{Halogen-}C_1-C_4\text{-alkoxy-}C_1-C_4\text{-alkyl})\text{-carbonyl}$ mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

R^{18} steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl

mit der Maßgabe,

- a) dass R^{18} nicht für Trifluormethyl, Methyl, Chlor oder Methylthio steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht,
- b) dass R^{18} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht und R^1 für $(C_1-C_6\text{-Alkyl})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_6\text{-Alkoxy})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_4\text{-Alkoxy-}C_1-C_4\text{-alkyl})\text{carbonyl}$; $(C_1-C_6\text{-Halogenalkyl})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_6\text{-Halogenalkoxy})\text{carbonyl}$, $(\text{Halogen-}C_1-C_4\text{-alkoxy-}C_1-C_4\text{-alkyl})\text{-carbonyl}$ mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

R^{19} steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, $C_1-C_4\text{-Alkyl}$, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, $C_1-C_2\text{-Halogenalkyl}$ oder $C_1-C_2\text{-Halogenalkoxy}$ mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, $C_1-C_2\text{-Alkylsulfinyl}$ oder $C_1-C_2\text{-Alkylsulfonyl}$

R^{19} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trichlormethoxy, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl.

R^{19} steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl.

R^{19} steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff.

R^{20} steht bevorzugt für Methyl, Ethyl oder $C_1-C_2\text{-Halogenalkyl}$ mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

R^{20} steht besonders bevorzugt für Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.

R²¹ steht bevorzugt für Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

R²¹ steht besonders bevorzugt für Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.

5 R²² und R²³ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

R²² und R²³ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.

10 R²² und R²³ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methyl.

R²² und R²³ stehen insbesondere bevorzugt jeweils für Wasserstoff.

15 R²⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, mit der Maßgabe, dass R²⁴ nicht für Methyl steht, wenn R²² und R²³ für Wasserstoff oder Methyl stehen und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

20 R²⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl, mit der Maßgabe, dass R²⁴ nicht für Methyl steht, wenn R²² und R²³ für Wasserstoff oder Methyl stehen und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

R²⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl, mit der Maßgabe, dass R²⁴ nicht für Methyl steht, wenn R²² und R²³ für Wasserstoff oder Methyl stehen und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

25 R²⁴ steht insbesondere bevorzugt für Methyl oder Trifluormethyl, mit der Maßgabe, dass R²⁴ nicht für Methyl steht, wenn R²² und R²³ für Wasserstoff oder Methyl stehen und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

30 R²⁵ und R²⁶ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Nitro, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

35 R²⁵ und R²⁶ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.

R^{25} und R^{26} stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methyl.

R^{25} und R^{26} stehen insbesondere bevorzugt jeweils für Wasserstoff.

5 R^{27} steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

R^{27} steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.

10 R^{27} steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl.

R^{27} steht insbesondere bevorzugt für Methyl.

15 R^{28} steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.

R^{28} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.

20 R^{28} steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl.

R^{28} steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methyl oder Trifluormethyl.

25 R^{29} steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyclopropyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, mit der Maßgabe,

- 30 a) dass R^{29} nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R^{28} für Wasserstoff oder Methyl steht und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,
- b) dass R^{29} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{11} für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R^1 für (C_1 - C_6 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.
- 35

R²⁹ steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy, mit der Maßgabe,

- 5 a) dass R²⁹ nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R²⁸ für Wasserstoff oder Methyl steht und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen,
- b) dass R²⁹ nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R¹¹ für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Tri-
10 fluormethoxymethyl steht und R¹ für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)car-
bonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-
Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1
bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

R²⁹ steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methyl, Methoxy, Cyclo-
propyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy
mit der Maßgabe,

- 15 a) dass R²⁹ nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R²⁸ für Wasserstoff oder Methyl steht und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen,
- b) dass R²⁹ nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor
oder Brom steht, wenn R¹¹ für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Tri-
20 fluormethoxymethyl steht und R¹ für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)car-
bonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-
Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1
bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

25 R³⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-
alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor
und/oder Bromatomen.

R³⁰ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino,
Dimethylamino, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl
oder Trichlormethyl.

30 R³⁰ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino,
Dimethylamino, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl.

R³⁰ steht insbesondere bevorzugt für Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methyl oder
Trifluormethyl.

- R^{31} steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.
- R^{31} steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl.
- 5 R^{31} steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl.
- R^{31} steht insbesondere bevorzugt für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl.
- 10 R^{32} steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, mit der Maßgabe, dass R^{32} nicht für Chlor steht, wenn R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
- R^{32} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl, mit der Maßgabe, dass R^{32} nicht für Chlor steht, wenn R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
- 15 R^{33} steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen.
- 20 R^{33} steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl.
- R^{33} steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl.
- 25 R^{34} steht bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.
- R^{34} steht besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.
- Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 für Wasserstoff steht.
- 30 Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 für Formyl steht.
- Hervorgehoben sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 für $-C(=O)C(=O)R^3$ steht, wobei R^3 die oben angegebenen Bedeutungen hat.
- Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I), in welcher A für A1 steht.
- 35 Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Durch Halogen substituierte Reste, wie z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach halogeniert.

5 Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und
10 Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

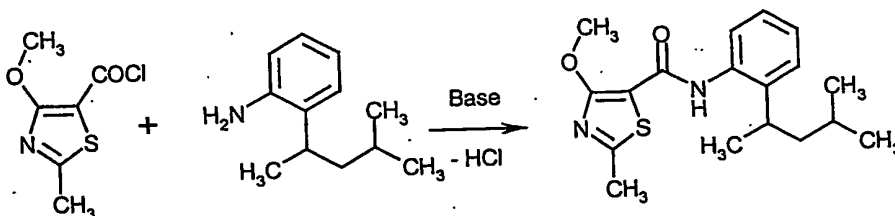
Die genannten Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

15 Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), welche jeweils die unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt genannten Substituenten tragen.

20 **Beschreibung der erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen der Hexylcarboxanilide der Formel (I) sowie der Zwischenprodukte**

Verfahren (a)

25 Verwendet man 4-Methoxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonylchlorid und [2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]amin als Ausgangsstoffe, so kann das erfindungsgemäße Verfahren (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

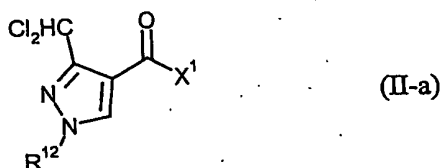


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) hat A bevorzugt,
30 besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt,

besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für A angegeben wurden. X^1 steht bevorzugt für Chlor, Brom oder Hydroxy.

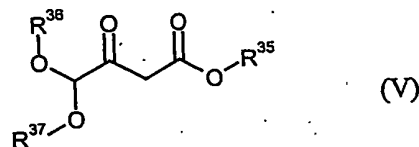
Die Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind größtenteils bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 93/11117, EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301 und EP-A 0 589 313).

3-Dichlormethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure-Derivate der Formel (II-a)



10 in welcher
 R^{12} und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

können erhalten werden, indem man in einem ersten Schritt Ketoacetale der Formel (V)

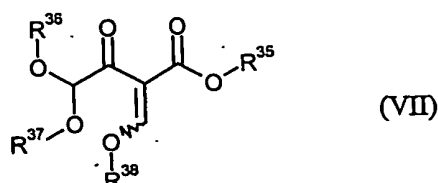


15 in welcher
 R^{35} für C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, sec-, tert-Butyl, steht,
 R^{36} und R^{37} jeweils für Methyl oder Ethyl stehen, oder
 R^{36} und R^{37} gemeinsam für $-(CH_2)_3-$ oder $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ stehen,
mit Orthoameisensäurealkylestern der Formel (VI)



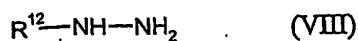
20 in welcher
 R^{38} für C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, sec-, tert-Butyl, steht,
in Gegenwart eines Anhydrids (z.B. Essigsäureanhydrid) umgesetzt

25 und die so erhaltenen Verbindungen der Formel (VII)



in welcher R^{35} , R^{36} , R^{37} und R^{38} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

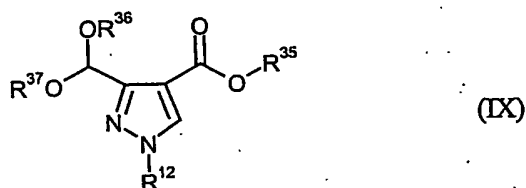
in einem zweiten Schritt mit Hydrazin-Derivaten der Formel (VIII)



in welcher R^{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat,
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Methanol) umgesetzt

5

und die so erhaltenen Pyrazol-Derivate der Formel (IX)

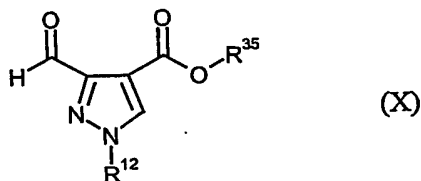


in welcher R^{12} , R^{35} , R^{36} und R^{37} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in einem dritten Schritt in Gegenwart einer Säure (z.B. Salzsäure) und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Dioxan) umgesetzt

10

und die so erhaltenen 3-Formyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureester der Formel (X)



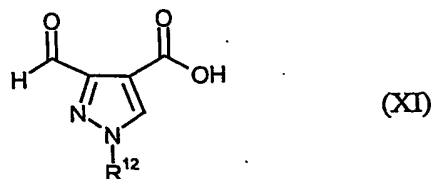
in welcher R^{12} und R^{35} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

entweder

a) in einem vierten Schritt in Gegenwart einer Base (z.B. Lithiumhydroxid) und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Tetrahydrofuran) verseift

und die so erhaltenen 3-Formyl-1H-pyrazol-4-carbonsäuren der Formel (XI)



20

in welcher R^{12} die oben angegebenen Bedeutungen hat,

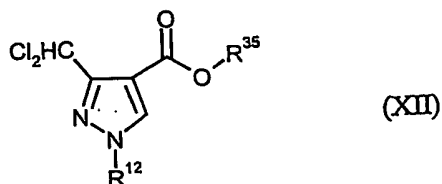
anschließend mit einem Chlorierungsmittel (z.B. Phosphorpentachlorid) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Dichlormethan) umgesetzt,

oder

25

b) in einem vierten Schritt mit einem Chlorierungsmittel (z.B. Phosphorpentachlorid) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Dichlormethan) umgesetzt

und die so erhaltenen 3-Dichlormethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureester der Formel (XII)

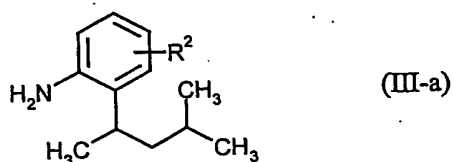


in welcher R^{12} und R^{35} die oben angegebenen Bedeutungen haben,
anschließend in Gegenwart einer Base (z.B. Lithiumhydroxid) und in Gegenwart eines Ver-
dünnungsmittels (z.B. Tetrahydrofuran) verseift.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben R^1 und R^2 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

Die Anilin-Derivate der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren erhalten (vgl. EP-A 0 824 099, WO 02/059086, WO 03/010149). Anilin-Derivate der Formel (III), in welcher R^1 nicht für Wasserstoff steht, lassen sich z.B. herstellen, indem man

Anilin-Derivate der Formel (III-a)



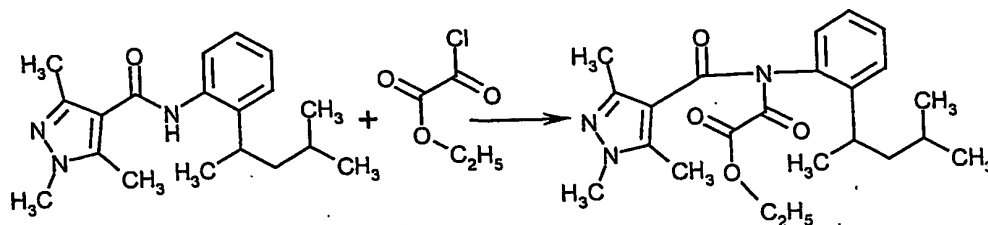
in welcher R^2 die oben angegebenen Bedeutungen hat,
mit Halogeniden der Formel (IV)



in welcher R^{1A} die oben angegebenen Bedeutungen hat,
in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt. [Die Reaktionsbedingungen des Verfahrens (b) gelten entsprechend.]

Verfahren (b)

Verwendet man 1,3,5-Trimethyl-N-[2-(1,3-dimethylbutyl)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid und Ethyl-chlor(oxo)acetat als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Hexylcarboxanilide sind durch die Formel (I-a) allgemein definiert. In dieser Formel (I-a) haben R^2 und A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als
 5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Hexylcarboxanilide der Formel (I-a) sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen und Gegenstand dieser Anmeldung. Sie können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) erhalten werden
 10 (mit R^1 = Wasserstoff).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Halogenide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

15 R^{1-A} steht bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl; Halogen-(C_1 - C_3 -alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, Halogen-(C_1 - C_3 -alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;
 (C_1 - C_6 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl)carbonyl, (C_3 - C_6 -Cycloalkyl)carbonyl; (C_1 - C_4 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_4 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl)carbonyl, (C_3 - C_6 -Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder $-C(=O)C(=O)R^3$, $-CONR^4R^5$ oder $-CH_2NR^6R^7$.

25 R^{1-A} steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl,
 30 Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluor-

methylsulfonyl, Trifluormethoxymethyl; Formyl, $-\text{CH}_2\text{-CHO}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CHO}$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$,
 $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CF}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{-CO-CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CCl}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-CH}_2\text{CF}_3$,
 $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-CH}_2\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$,
 $-(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$;

Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, iso-Propylcarbonyl, tert-Butylcarbonyl,
Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Cyclopropylcarbonyl; Trifluorme-
thylcarbonyl, Trifluormethoxycarbonyl, oder $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$ oder $-\text{CH}_2\text{NR}^6\text{R}^7$.

R^{1-4} steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Methoxymethyl, Formyl, $-\text{CH}_2\text{-CHO}$,
 $-(\text{CH}_2)_2\text{-CHO}$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CHO}$,
 $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

X^2 steht bevorzugt für Chlor oder Brom.

Halogenide der Formel (IV) sind bekannt.

20 Reaktionsbedingungen

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen alle in-
erten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische
oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan,
Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie
beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-
ethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-
tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder
Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-
pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureak-
zeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage.
Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide,
-alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrid, Natriumamid,
Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Am-
moniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat;

Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

5

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Amidierungsreaktionen verwendbaren Kondensationsmittel infrage. Beispielfhaft genannt seien Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodiimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff oder Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

20

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

25

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,2 bis 5 mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 mol an Anilin-Derivat der Formel (III) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-ethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-

30

35

pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Hexylcarboxanilids der Formel (I-a) im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Halogenid der Formel (IV) ein.

Wenn nicht anders angegeben, werden alle erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im Allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen

Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

5 Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder

Pseudoperonospora cubensis;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

10 Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

15 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*

(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*

(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

20 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

25 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

30 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

35 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte

Mikroorganismen.

- Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

- Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

- Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

- Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Puccinia-Arten und von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia- oder Alternaria-Arten, einsetzen.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

- Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser

Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützba- ren oder nicht schützba- ren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
5 Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
10 Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
Escherichia, wie *Escherichia coli*,
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.
- 15 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 20 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten,
25 wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder
30 Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
35 Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen

infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

Fungizide:

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluand; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran;

Diethofencarb; Difenconazole; Diflumentorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Dini-
 conazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine;
 Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenami-
 done; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpi-
 5 clonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover;
 Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide;
 Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr;
 Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil;
 Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos;
 10 Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl;
 Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole;
 Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomyacin; Myclo-
 butanil; Myclobutyl; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace;
 Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthion; Paclobutrazol; Pe-
 15 furazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins;
 Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propicon-
 azole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenoxy; Pyrimethanil;
 Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrin; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole; Spi-
 roxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiaben-
 20 dazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Toly-
 fluamid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph;
 Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin;
 Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]-
 ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion;
 25 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-
 Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyri-
 dindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl
 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-
 Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]-
 30 decan-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat; sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux
 mixture; Kupferhydroxid; Kupfernaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupfer-
 oxid; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

35 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon,
 Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere

Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

- Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022,
 5 AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-
 Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadi-
 rachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus
 sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus
 thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria
 10 bassiana, Beauveria tenella, Benclothiaz, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-
 Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-
 cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofen-
 prox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb,
 Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor,
 15 Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlor-
 dane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluaz-
 uron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyri-
 fos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin,
 Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyano-
 20 fenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexa-
 tin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-
 methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthion, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos,
 Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimefluthrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dino-
 buton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,
 25 Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora
 spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole,
 Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobu-
 carb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate,
 Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron,
 30 Flubenzimine, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufen-
 prox, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formo-
 thion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-Cyhalothrin,
 Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801,
 Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidaclo-
 35 prid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion,
 Ivermectin, Japonilure, Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane,

Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metofluthrin, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-
 5 800, Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon,
 10 Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Potassium oleate, Prallethrin, Profenofos, Profluthrin, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Sila-
 15 fluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfuramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad,
 20 Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Trichoderma atroviride, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vanilprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, die Verbindung 3-Methyl-phenylpropylcarbamate (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-
 25 azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO 96/37494, WO 98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und
 30 Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-
 35 Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton

mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

- 5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die
- 10 Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

- Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha,
- 15 vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und
- 20 5.000 g/ha.

- Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und
- 25 Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

- 30 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und
- 35 Genotypen sein.

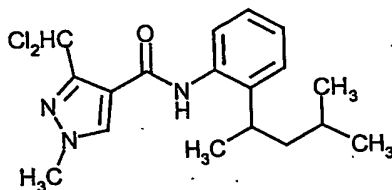
Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch über-additive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervor gehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend expri-mierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, z.B. Imidazoli-nonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die

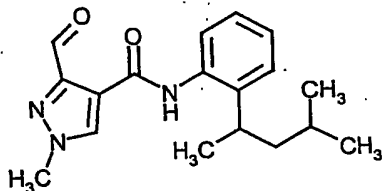
gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

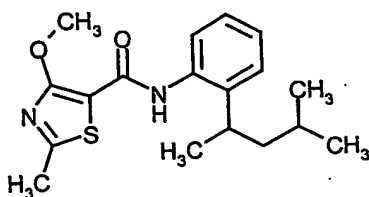
HerstellungsbeispieleBeispiel 1

- 5 Zu einer Lösung bestehend aus 250.2 mg (1.1 mmol) 3-Dichlormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxylchlorid und 161.9 mg (1.6 mmol) Triethylamin in 10 ml Tetrahydrofuran werden 177.3 mg (1.0 mmol) 2-(1,3-Dimethyl-butyl)-phenylamin gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 60°C gerührt, über Silicagel filtriert und im Vakuum aufkonzentriert.
- 10 Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester 3:1) liefert 257.6 mg (70 % der Theorie) an 3-(Dichlormethyl)-1-methyl-N-[2-(1,3-dimethylbutyl)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid [$\log P$ (pH 2.3) = 3.74].

Beispiel 2

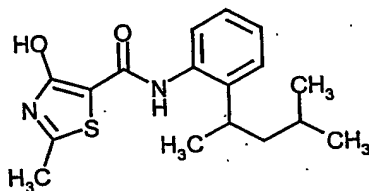
- 15 Zu einer Suspension bestehend aus 150.0 mg (0.97 mmol) 3-Formyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure in 7 ml Dichlormethan werden 135.9 mg (1.07 mmol) Oxalsäuredichlorid und einige Tropfen Dimethylformamid gegeben. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung bestehend aus 172.5 mg (0.97 mmol) 2-(1,3-Dimethyl-butyl)-phenylamin in 7 ml Dichlormethan und 128.0 mg (1.27
- 20 mmol) Triethylamin zugetropft. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird mit 7 ml 2N Salzsäure versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und über Kieselgel filtriert.

Aufkonzentration im Vakuum liefert 273.6 mg (90 % der Theorie) an N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-3-formyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid [$\log P$ (pH 2.3) = 3.64].

Beispiel 3

350 mg (1.83 mmol) 4-Methoxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonylchlorid und 324 mg (1.83 mmol) an [2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]amin wurden in 40 ml Acetonitril 20 h bei Raumtemperatur und 8 h bei 50 °C im abgeschlossenen Gefäß unter Argon gerührt. Anschließend wurde mit jeweils 20 ml Wasser und 40 ml Essigsäureethylester versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit 30 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt.

10 Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel 60 (Petrolether/Essigsäureethylester 5:1 → Essigsäureethylester) wurden 420 mg an N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-4-methoxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carboxamid erhalten [$\log P$ (pH 2.3) = 4.45].

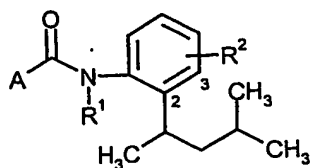
Beispiel 4

15 170 mg (0.38 mmol) N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-4-methoxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carboxamid (Beispiel 3) und 60 mg wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in 8 ml 1,2-Dichlorethan 24 h bei 40-50°C gerührt. Anschließend wurde mit 10 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, die Wasserphase noch zweimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingengt.

20 Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel 60 (Dichlormethan/Diethylether 5:1) wurden 60 mg an N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-4-hydroxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carboxamid erhalten [$\log P$ (pH 2.3) = 2.68].

25 Analog den Beispielen 1 bis 4, sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Verfahrensbeschreibungen, werden die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

Tabelle 1



(I)

Bsp.	R ¹	R ²	A	logP
5	H	H		2.99
7	H	H		3.49
9	H	H		3.48
11	H	H		3.51
13	H	4-F		3.49
15	H	H		4.63
17	H	4-F		4.11
19	H	4-F		4.08
21	H	H		4.10

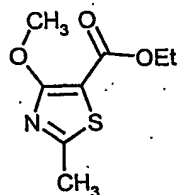
Bsp.	R ¹	R ²	A	logP
6	H	H		3.34
8	H	H		2.46
10	H	H		3.91
12	H	4-F		3.60
14	H	4-F		3.35
16	H	H		4.51
18	H	H		4.09
20	H	4-F		3.99
22	H	4-F		3.81

Bsp.	R ¹	R ²	A	logP
23	H	H		4.20
25	H	H		4.75
27	H	4-F		3.72
29	H	H		3.86

Bsp.	R ¹	R ²	A	logP
24	H	H		4.21
26	H	H		4.17
28	H	4-F		4.04
30	H	H		3.54

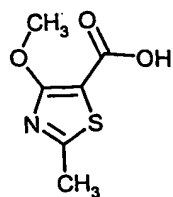
Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (II)

Beispiel (II-1)



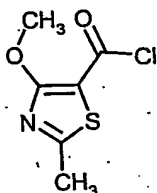
- 5 200 mg (1.07 mmol) 4-Hydroxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonsäureethylester und 100 mg Kieselgel wurden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt, 0.9 ml (1.3 mmol) Trimethylsilyldiazomethan (2N in Hexan) zugespritzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 1 ml Methanol und dann 5 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch zweimal
- 10 mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 196 mg (91 % der Theorie) an 4-Methoxy-2-methyl-thiazol-5-carbonsäureethylester [$\log P$ (pH 2.3) = 1.90]

Beispiel (II-2)



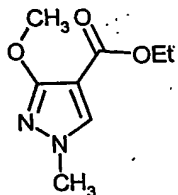
210 mg (1.0 mmol) 4-Methoxy-2-methyl-thiazol-5-carbonsäureethylester wurde in 5 ml Ethanol vorgelegt und 123 mg (2.2 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 1 ml Wasser, zugegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur und 30 h unter Rückfluss wurde eingengt. Der Rückstand wurde in 30 ml Wasser aufgenommen und zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und erneut dreimal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Man erhielt 185 mg (quantitativ) an 4-Methoxy-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure [$\log P$ (pH 2.3) = 0.77].

Beispiel (II-3)

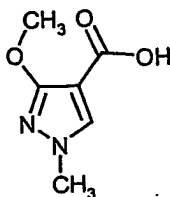


3.35 g (19.3 mmol) 4-Methoxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonsäure und 11.5 g Thionylchlorid wurden in 30 ml Toluol 3 h bei 85°C gerührt. Nach dem Einengen wurde der Rückstand dreimal mit je 10 ml Dichlormethan versetzt und eingengt. Man erhielt 3.3 g (89 % der Theorie) an 4-Methoxy-2-methyl-thiazol-5-carbonylchlorid [Nachweis über den Methylester: $\log P$ (pH 2.3) = 1.45].

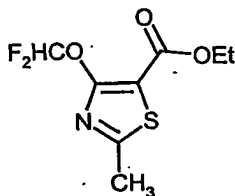
Beispiel (II-4)



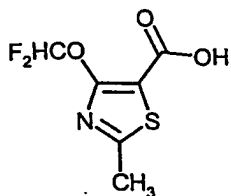
2.60 g (15.3 mmol) 3-Hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester und 0.43 g Kieselgel wurden in 140 ml Dichlormethan vorgelegt, 12.7 ml (18.3 mmol) Trimethylsilyldiazomethan (2N in Hexan) zugespritzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Zusetzen von 2 ml Trimethylsilyldiazomethan wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 1 ml Methanol, dann mit 100 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase noch zweimal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel 60 mit Essigsäureethylester/Hexan, 3:1, wurden 1.4 g (50 % der Theorie) an 3-Methoxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester erhalten [$\log P$ (pH 2.3) = 1.14].

Beispiel (II-5)

4.6 (27.0 mmol) 3-Methoxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäuremethylester wurde in 40 ml Ethanol vorgelegt und 3.19 g (56.8 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 10 ml Wasser, zugegeben. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur und 4 h bei 40°C wurde eingeeengt, der Rückstand mit 50 ml Wasser aufgenommen, zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert und erneut dreimal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 3.9 g (92 % der Theorie) an 3-Methoxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure.

Beispiel (II-6)

5.0 g (26.7 mmol) 4-Hydroxy-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonsäureethylester und 7.4 g Kaliumcarbonat wurden in 30 ml Dimethylformamid vorgelegt und auf 100°C erwärmt. 2.3 g (26.7 mmol) Frigen wurde über 3 h eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurde eingeeengt und der Rückstand mit 100 ml Wasser/Essigsäureethylester versetzt, die organische Phase abgetrennt und noch dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 5.6 g (88 % der Theorie) an 4-(Difluormethoxy)-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonsäureethylester [logP (pH 2.3) = 2.54].

Beispiel (II-7)

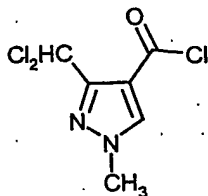
5.5 g (23.2 mmol) 4-(Difluormethoxy)-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonsäureethylester wurde in 40 ml Ethanol vorgelegt und 1.4 g (25.5 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 10 ml Wasser, zugegeben. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde eingeeengt, der Rückstand in 80 ml Wasser aufgenommen, zweimal mit je 40 ml Essigsäureethylester extrahiert, die wässrige Phase mit Salzsäure angesäuert

und erneut dreimal mit je 60 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Man erhielt 3.9 g (80 % der Theorie) an 4-(Difluormethoxy)-2-methyl-1,3-thiazol-5-carbonsäure

5 [logP (pH 2.3) = 1.29].

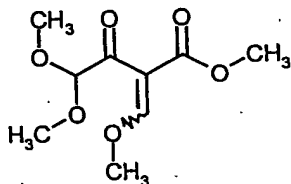
Beispiel (II-8)



10 300 mg (1.9 mmol) 3-Formyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonsäure werden in 60 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.0 g (4.9 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Nach 1.5 h bei Raumtemperatur wird auf Eiswasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum aufkonzentriert. Man erhält 384 mg (86 % der Theorie) an 3-Dichlormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonyl chlorid.

15 Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (VII)

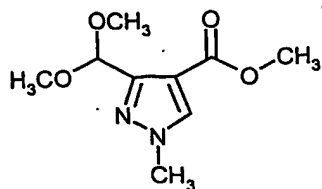
Beispiel (VII-1)



20 Zu einer Lösung bestehend aus 10.0 g (57 mmol) 4,4-Dimethoxy-3-oxo-buttersäure-methylester in 9.0 g (85 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester werden 16.0 ml (170 mol) Essigsäureanhydrid gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Destillation aus der Reaktionsmischung (Siedepunkt 132-135°C, 0.2 bar) liefert 7.0 g (56 % der Theorie) an 4,4-Dimethoxy-2-methoxymethylen-3-oxo-buttersäuremethylester.

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (IX)

25 Beispiel (IX-1)

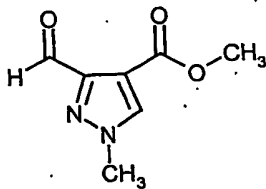


Bei -5°C wird eine Lösung bestehend aus 2.0 ml (38 mmol) Methylhydrazin in 340 ml Methanol langsam zu 7.5 g 4,4-Dimethoxy-2-methoxymethylen-3-oxo-buttersäuremethylester getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum aufkonzentriert.

- 5 Säulenchromatographie (Laufmittelgradient Cyclohexan/Essigsäureethylester) liefert 6.5 g (77 % der Theorie) an 3-Dimethoxymethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäuremethylester.

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (X)

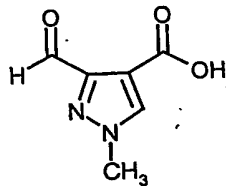
Beispiel (X-1)



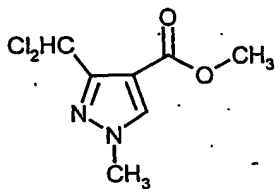
- 10 Eine Lösung aus 2.1 g (10 mmol) 3-Dimethoxymethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäuremethylester in 20 ml Dioxan wird mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird im Vakuum aufkonzentriert, der Rückstand mit 200 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über
- 15 Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert.
- Man erhält 1.6 g (94 % der Theorie) an 3-Formyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonsäuremethylester [$\log P$ (pH 2.3) = 0.46].

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (XI)

Beispiel (XI-1)



- 20 6.0 g (35.68 mmol) 3-Formyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäuremethylester werden in 180 ml Tetrahydrofuran und 90 ml Wasser gelöst und mit 0.94 g (39.25 mmol) Lithiumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, das organische Lösungsmittel
- 25 im Vakuum entfernt, die verbleibende wässrige Phase mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert. Man erhält so 4.28 g (78 % der Theorie) an 3-Formyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonsäure mit dem $\log P$ (pH = 2.3) = -0.19.

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (XII)**Beispiel (XII-1)**

5 46.1 mg (0.27 mmol) 3-Formyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäuremethylester wurden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 142.9 mg (0.67 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, auf Wasser gegeben, mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum konzentriert. Man erhält so 53.0 mg (86 % der Theorie) an 3-(Dichlormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäuremethylester mit dem $\log P$ ($\text{pH } 2.3$) = 1.80.

10

Dieser Methylester kann auf übliche Weise verseift werden. Man erhält die 3-(Dichlormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure, welche entweder direkt mit Verbindungen der Formel (III) gekuppelt wird oder zuvor in das Säurechlorid überführt wird.

15 Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen $\log P$ -Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

20

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

25

Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren $\log P$ -Werte bekannt sind (Bestimmung der $\log P$ -Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Die λ -max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele:Beispiel A5 **Podospaera-Test (Apfel) / protektiv**

Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltaueregers *Podospaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

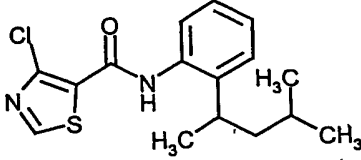
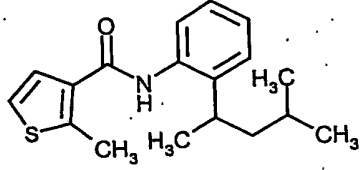
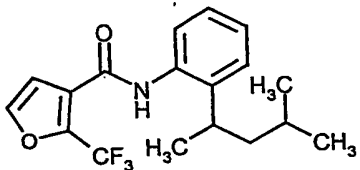
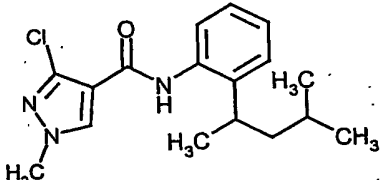
20

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25

Tabelle A

Podospaera-Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	100
	100	100
	100	98
	100	100

Beispiel B**Venturia - Test (Apfel) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

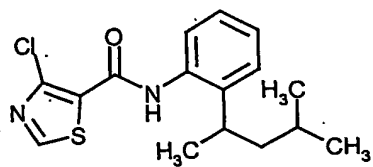
15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle B

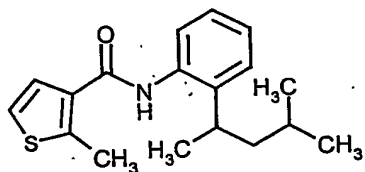
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



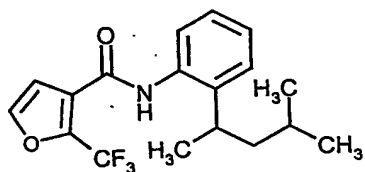
100

99



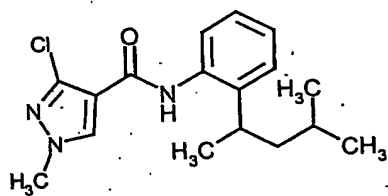
100

100



100

96



100

100

Beispiel C**Botrytis - Test (Bohne) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

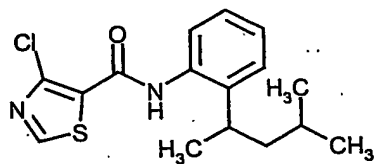
15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

20 2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle C

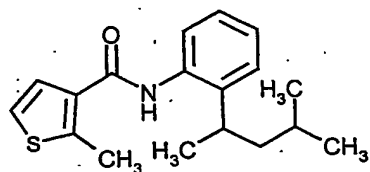
Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



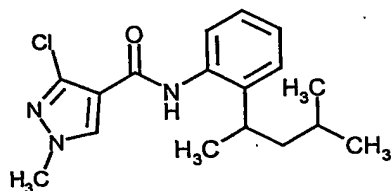
100

99



100

97



100

100

Beispiel D**Puccinia-Test (Weizen) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 50 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

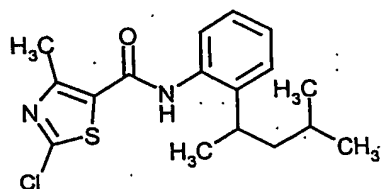
15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Puccinia recondita* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20 Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln zu begünstigen. 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle D

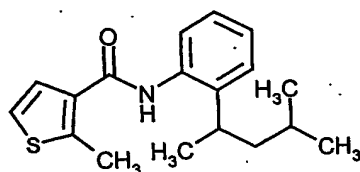
Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



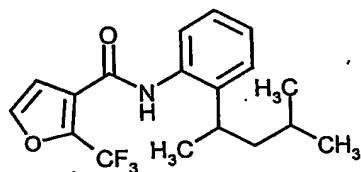
500

100



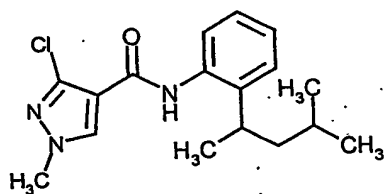
500

100



500

100



500

100

Beispiel E**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N, N-Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

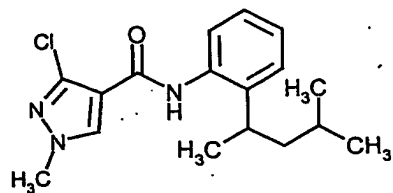
15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C aufgestellt.

20 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle E

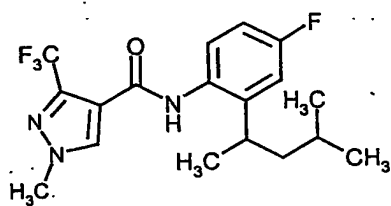
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



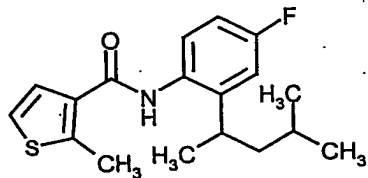
750

100



750

100

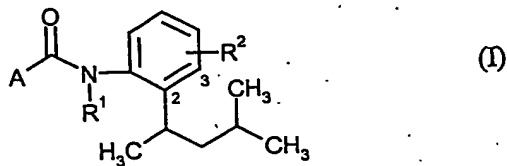


750

100

Patentansprüche

1. 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I)



gefunden, in welcher

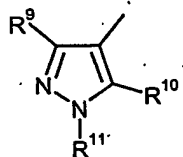
- R^1 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl; Halogen-(C_1 - C_3 -alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, Halogen-(C_1 - C_3 -alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;
- (C_1 - C_8 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_8 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl, (C_3 - C_8 -Cycloalkyl)carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl, (C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder $-C(=O)C(=O)R^3$, $-CONR^4R^5$ oder $-CH_2NR^6R^7$ steht,
- R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht,
- R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,
- R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- R^4 und R^5 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^8 enthalten kann,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_8 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R^6 und R^7 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^8 enthalten kann,

R^8 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht,

A für den Rest der Formel (A1)



(A1) steht, in welcher

R^9 für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, Aminocarbonyl oder Aminocarbonyl- C_1 - C_4 -alkyl steht,

R^{10} für Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy- C_1 - C_4 -alkyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, oder für Phenyl steht, mit der Maßgabe,

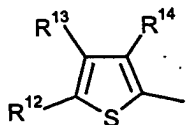
a) dass R^9 nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R^{10} für Wasserstoff oder Chlor, R^{11} für Methyl und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

b) dass R^9 nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{10} für Wasserstoff, Fluor, Trifluormethyl oder Methyl steht, R^{11} für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R^1 für (C_1 - C_6 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alk-

oxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A2)

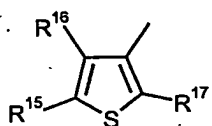


(A2) steht, in welcher

R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen und R¹⁴ für Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht, mit der Maßgabe, dass R¹⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹² und R¹³ für Wasserstoff oder Methyl stehen und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

oder

A für den Rest der Formel (A3)

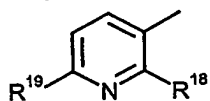


(A3) steht, in welcher

R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und R¹⁷ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A4)



(A4) steht, in welcher

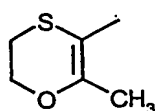
R¹⁸ für Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht und R¹ und R² gleichzeitig für Wasserstoff stehen

R¹⁹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl steht, mit der Maßgabe,

- a) dass R^{18} nicht für Trifluormethyl, Methyl, Chlor oder Methylthio steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht,
- b) dass R^{18} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht und R^1 für (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl)-carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A5)

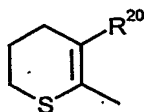


(A5) steht,

mit der Maßgabe, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen, wenn A für A5 steht,

oder

A für den Rest der Formel (A6)

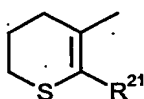


(A6) steht, in welcher

R^{20} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A7)

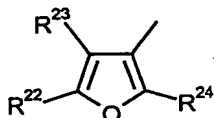


(A7) steht, in welcher

R^{21} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A8)



(A8) steht, in welcher

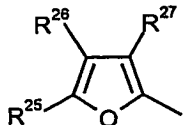
R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R^{24} für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 to 5 Halogenatomen steht,

mit der Maßgabe, dass R^{24} nicht für Methyl steht, wenn R^{22} und R^{23} für Wasserstoff oder Methyl stehen und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

oder

A für den Rest der Formel (A9)

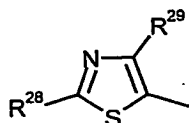


(A9) steht, in welcher

R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und R^{27} für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A10)



(A10) steht, in welcher

R^{28} für Wasserstoff, Halogen, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R^{29} für Halogen, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

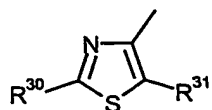
mit der Maßgabe,

a) dass R^{29} nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R^{28} für Wasserstoff oder Methyl steht und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

b) dass R^{29} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{11} für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R^1 für $(C_1$ - C_6 -Alkyl)carbonyl, $(C_1$ - C_6 -Alkoxy)carbonyl, $(C_1$ - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl; $(C_1$ - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, $(C_1$ - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A11)



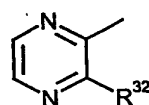
(A11) steht, in welcher

R^{30} für Wasserstoff, Halogen, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R^{31} für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A12)



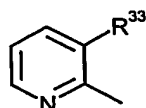
(A12) steht, in welcher

R^{32} für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

mit der Maßgabe, dass R^{32} nicht für Chlor steht, wenn R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

oder

A für den Rest der Formel (A13)

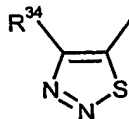


(A13) steht, in welcher

R^{33} für Halogen, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A14)



(A14) steht, in welcher

R^{34} für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

25 2. 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R^1 für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_3 -

alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₈-Halogenycycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

(C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₄-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Halogenycycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R³, -CONR⁴R⁵ oder -CH₂NR⁶R⁷.

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht,

R³ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenycycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenycycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

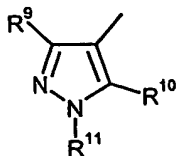
R⁴ und R⁵ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁸ enthalten kann,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Halogenycycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R⁶ und R⁷ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁸ enthalten kann,

R⁸ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

A für den Rest der Formel (A1)



(A1) steht, in welcher

R^9 für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Cyclopropyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, Aminocarbonyl, Aminocarbonylmethyl oder Aminocarbonylethyl steht,

R^{10} für Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R^{11} für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,

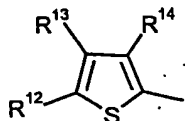
mit der Maßgabe,

a) dass R^9 nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R^{10} für Wasserstoff oder Chlor, R^{11} für Methyl und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

b) dass R^9 nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{10} für Wasserstoff, Fluor, Trifluormethyl oder Methyl steht, R^{11} für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R^1 für $(C_1-C_6\text{-Alkyl})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_6\text{-Alkoxy})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_4\text{-Alkoxy-}C_1-C_4\text{-alkyl})\text{carbonyl}$; $(C_1-C_6\text{-Halogenalkyl})\text{carbonyl}$, $(C_1-C_6\text{-Halogenalkoxy})\text{carbonyl}$, $(\text{Halogen-}C_1-C_4\text{-alkoxy-}C_1-C_4\text{-alkyl})\text{carbonyl}$ mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A2)



(A2) steht, in welcher

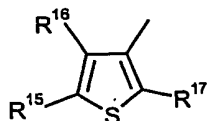
R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen stehen,

R^{14} für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

mit der Maßgabe, dass R^{14} nicht für Methyl steht, wenn R^{12} und R^{13} für Wasserstoff oder Methyl stehen und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

oder

A. für den Rest der Formel (A3)



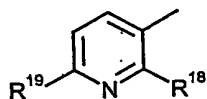
(A3) steht, in welcher

R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

R^{17} für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

oder

A. für den Rest der Formel (A4)



(A4) steht, in welcher

R^{18} für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

R^{19} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, C_1 - C_2 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl steht,

mit der Maßgabe,

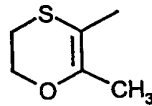
a) dass R^{18} nicht für Trifluormethyl, Methyl, Chlor oder Methylthio steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht,

b) dass R^{18} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{19} für Wasserstoff steht und R^1 für (C_1 - C_6 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)-carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl,

(Halogen-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A5)

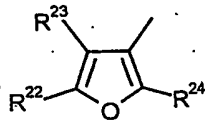


(A5) steht,

mit der Maßgabe, dass R¹ und R² nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen, wenn A für A5 steht,

oder

A für den Rest der Formel (A8)



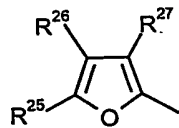
(A8) steht, in welcher

R²² und R²³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen stehen,

R²⁴ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A9)



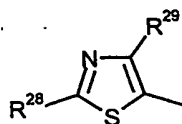
(A9) steht, in welcher

R²⁵ und R²⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Nitro, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen stehen,

R²⁷ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A10)



(A10) steht, in welcher

R^{28} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

R^{29} für Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyclopropyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

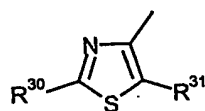
mit der Maßgabe,

a) dass R^{29} nicht für Trifluormethyl, Difluormethyl, Methyl oder Ethyl, wenn R^{28} für Wasserstoff oder Methyl steht und R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

b) dass R^{29} nicht für Methyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Chlor oder Brom steht, wenn R^{11} für Methyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl oder Trifluormethoxymethyl steht und R^1 für (C_1 - C_6 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A11)



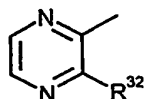
(A11) steht, in welcher

R^{30} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

R^{31} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

oder

A für den Rest der Formel (A12)



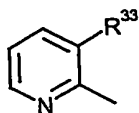
(A12) steht, in welcher

R^{32} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht,

mit der Maßgabe, dass R^{32} nicht für Chlor steht, wenn R^1 und R^2 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

oder

A für den Rest der Formel (A13)

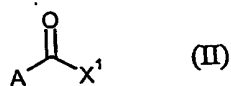


(A13) steht, in welcher

R^{33} für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen steht.

3. Verfahren zum Herstellen der Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

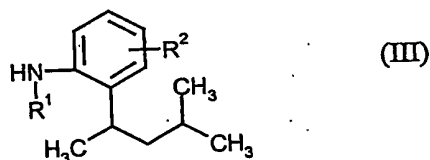


in welcher

A die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,

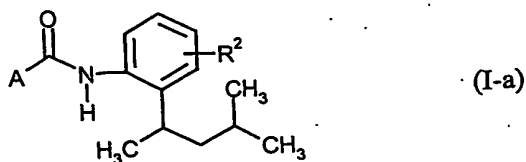
mit Anilin-Derivaten der Formel (III)



in welcher R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

b) Hexylcarboxanilide der Formel (I-a)



in welcher A und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben mit Halogeniden der Formel (IV)



in welcher

X^2 für Chlor, Brom oder Iod steht,

R^1 für C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl; Halogen-(C_1 - C_3 -alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, Halogen-(C_1 - C_3 -alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C_1 - C_8 -Alkyl)carbonyl, (C_1 - C_8 -Alkoxy)carbonyl, (C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl, (C_3 - C_8 -Cycloalkyl)carbonyl; (C_1 - C_6 -Halogenalkyl)carbonyl, (C_1 - C_6 -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl)carbonyl, (C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder $-C(=O)C(=O)R^3$, $CONR^4R^5$ oder $-CH_2NR^6R^7$ steht,

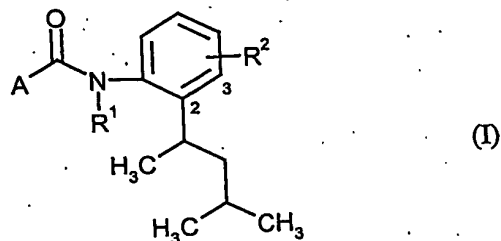
wobei R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- 20 4. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1,3-Dimethylbutylcarboxanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 25 5. Verwendung von Pyrazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.
6. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 30 7. Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

1,3-Dimethylbutylcarboxanilide

Zusammenfassung

Neue 1,3-Dimethylbutylcarboxanilide der Formel (I)

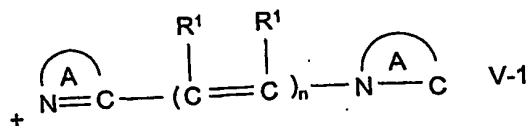


in welcher A, R¹, R² und R³ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zum Herstellen dieser Stoffe und deren Verwendung zum Bekämpfen von unerwünschten Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.

ausgewählte Gruppe der Azofarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden.

Bevorzugte Kationen von Cyaninfarbstoffen können durch die Formel V-1

5



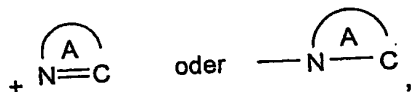
beschrieben werden, wobei

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

10

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet und das Ringsystem, dargestellt durch

15



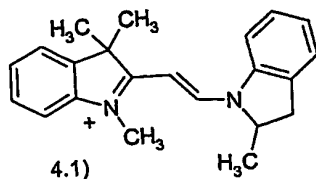
einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

20

n ist besonders bevorzugt 1.

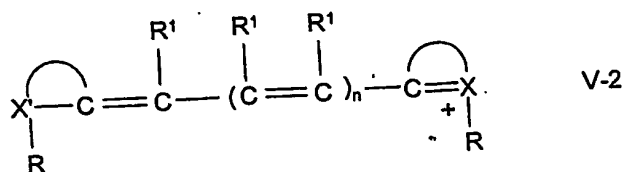
Ein besonders bevorzugtes Kation CAT⁺ aus der Gruppe der Cyaninfarbstoffe ist:

25



30

Bevorzugte Kationen von Carbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-2



beschrieben werden, wobei

X N, O oder S,

X' N, O, S oder C,

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder

Heteroaryl bedeutet

und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder

vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl,

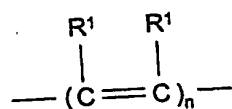
OAryl, SAlkyl, SAryl, NAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN,

N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

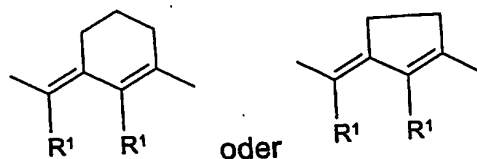
Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit

einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder

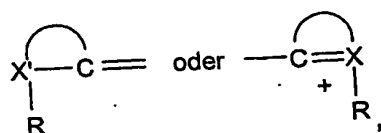
Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel



mit n=2 bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen oder Cyclopenten in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

5

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R^1 -Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol, 1,1-Dimethyl-1H-benzo[e]indol, Benzo[cd]indol, Benzothiazol, Benzoxazol, Benzimidazol oder Benzopyridin, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl oder Cl. n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

10

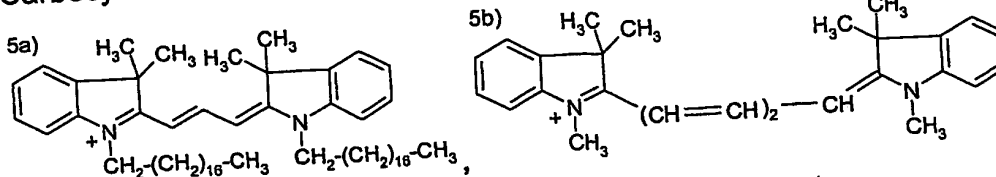
15

20

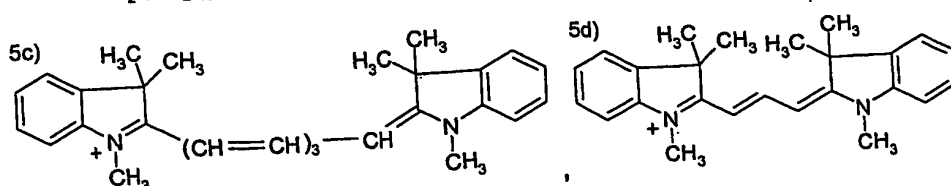
R^1 in Formel V-2 ist bevorzugt Alkyl, Cl, OAlkyl, OAr, SAr oder Aryl. R ist jeweils unabhängig in Formel V-2 bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, wobei das jeweilige Alkyl gegebenenfalls durch SO_3H oder $COOH$ substituiert sein kann.

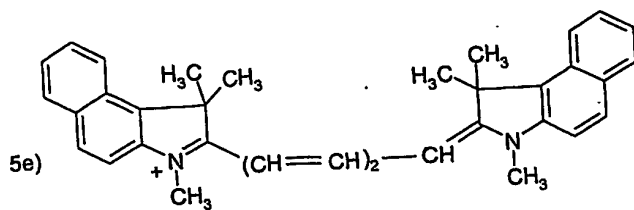
Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Carbocyaninfarbstoffe sind:

25

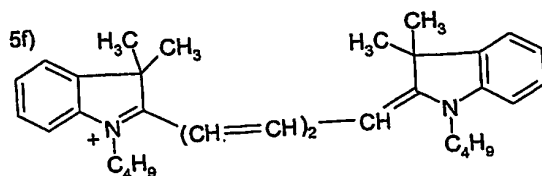


30

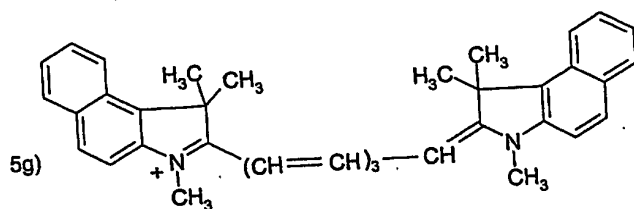




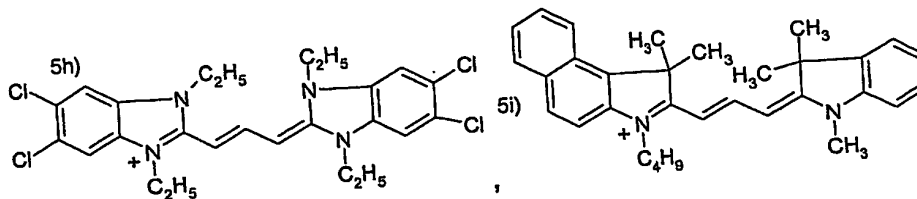
5



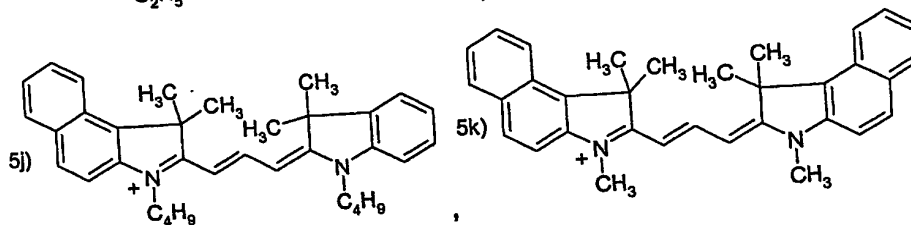
10



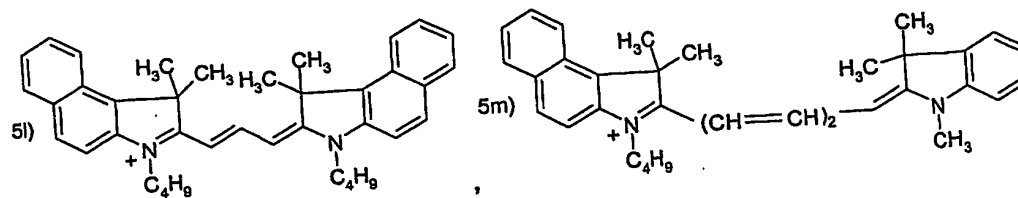
15



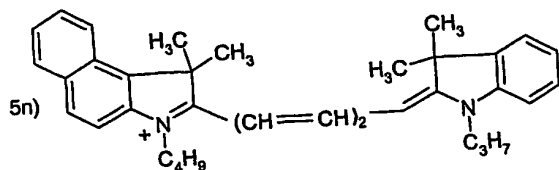
20

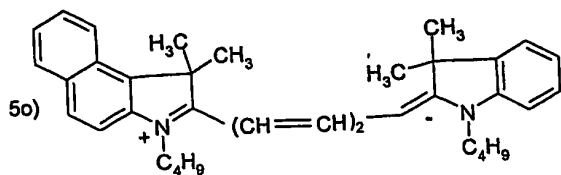


25

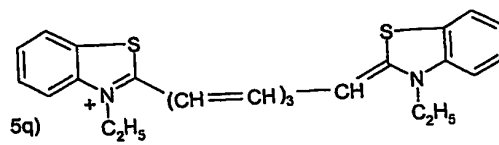
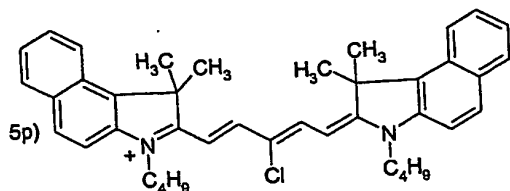


30

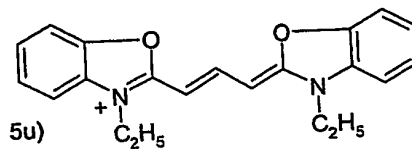
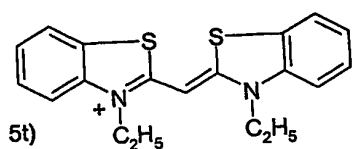
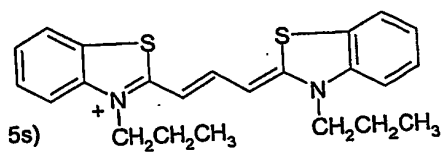
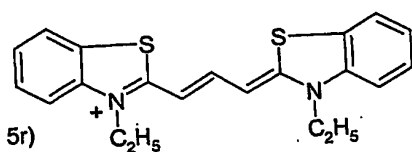




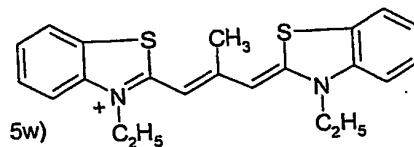
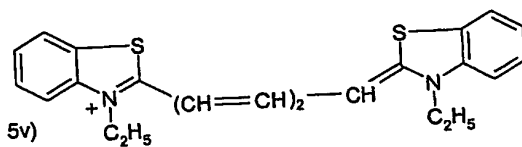
5



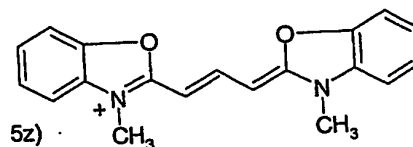
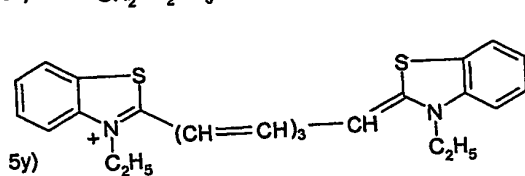
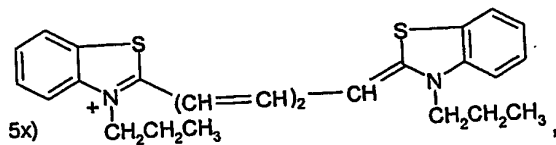
10



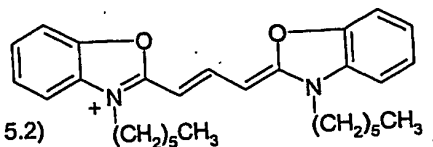
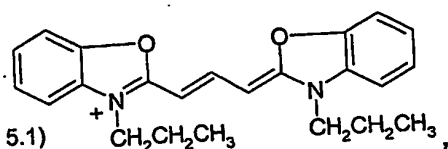
15



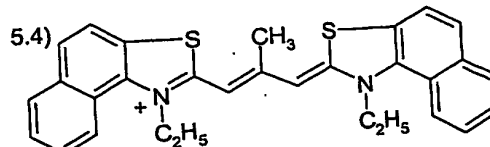
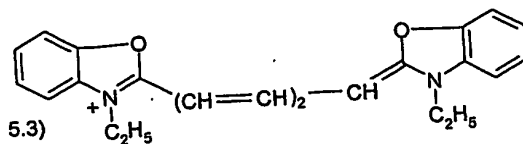
20

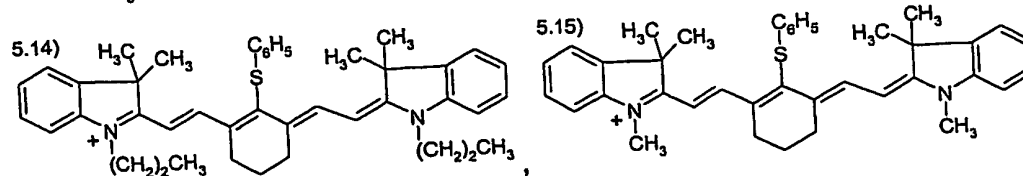
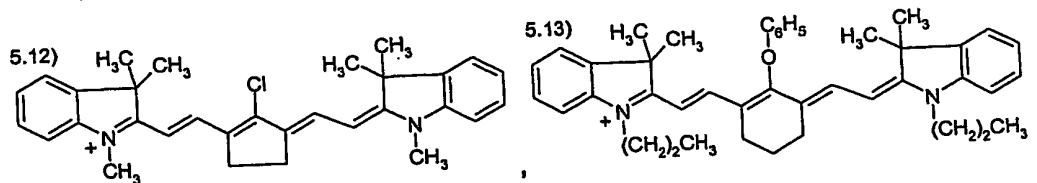
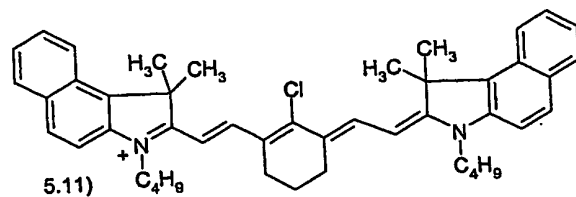
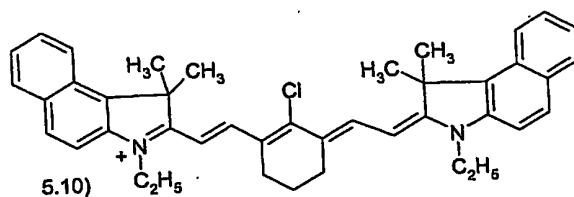
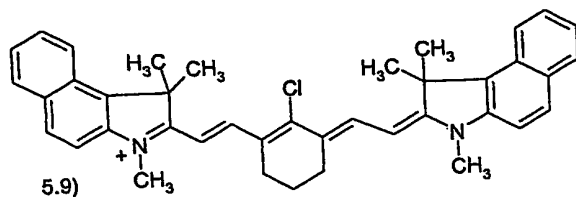
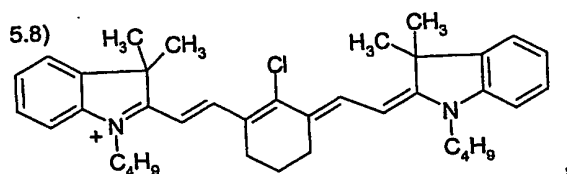
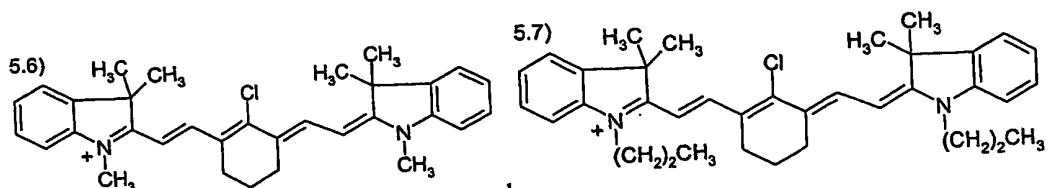
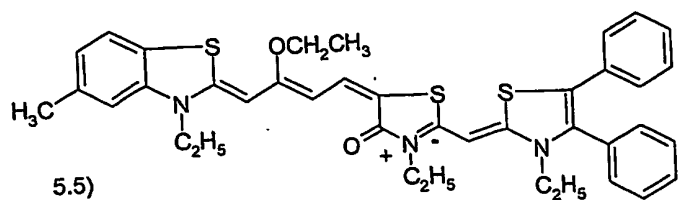


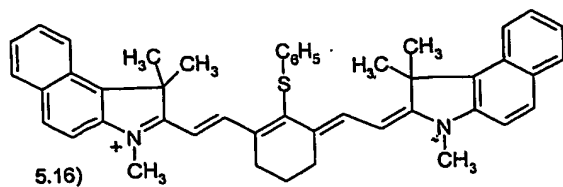
25



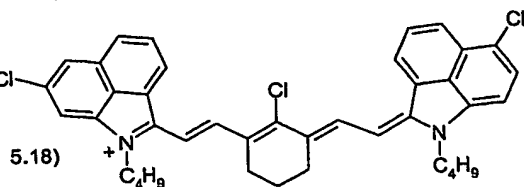
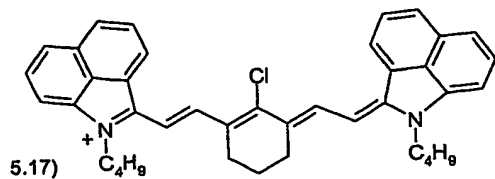
30



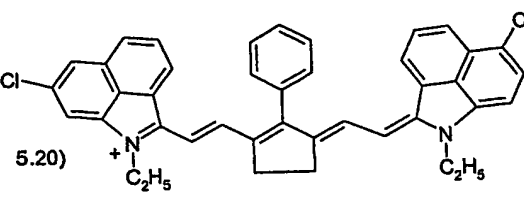
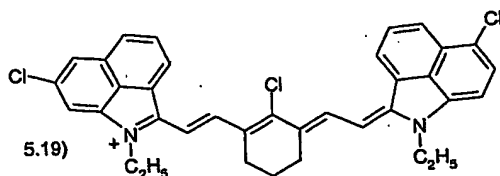




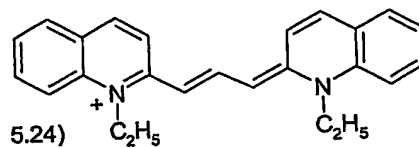
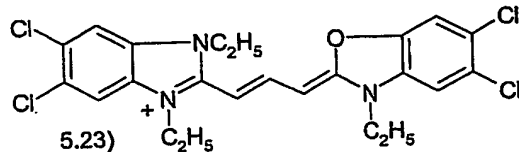
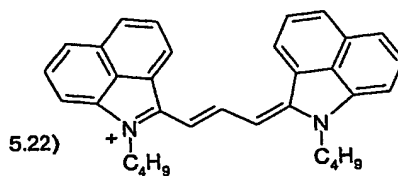
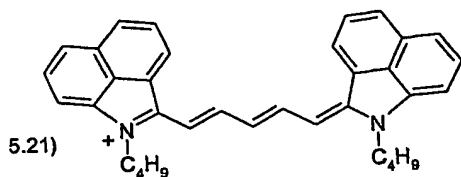
5



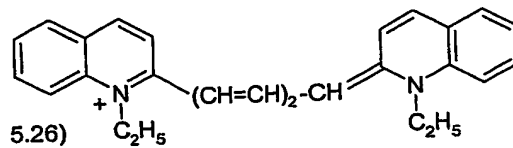
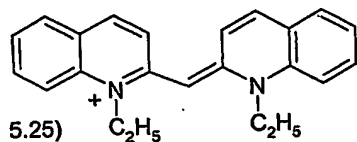
10



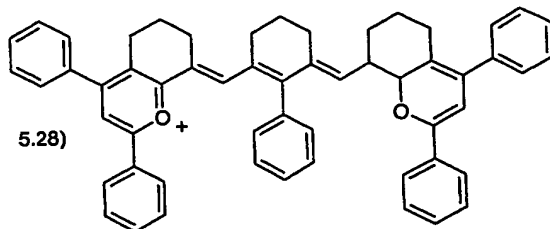
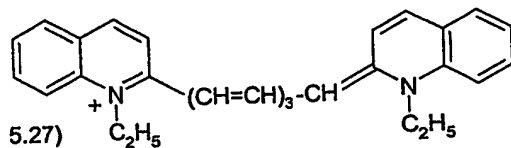
15



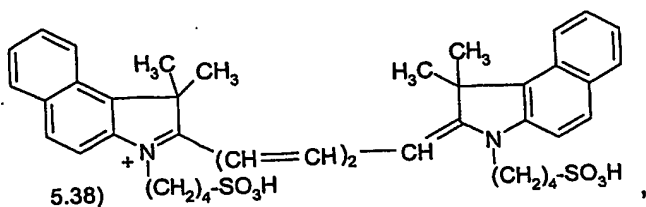
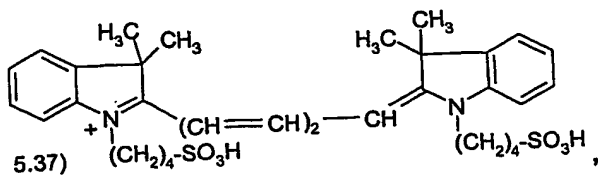
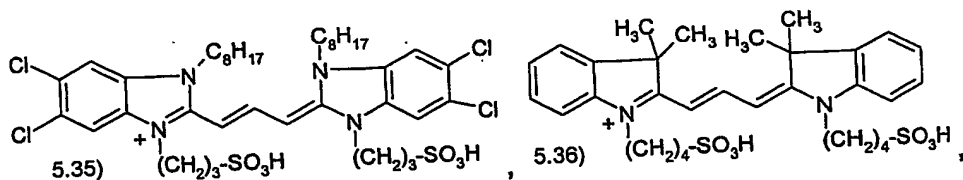
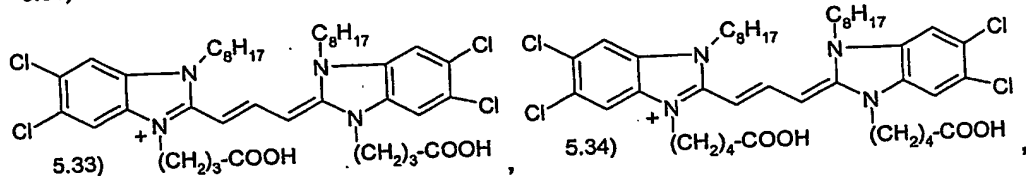
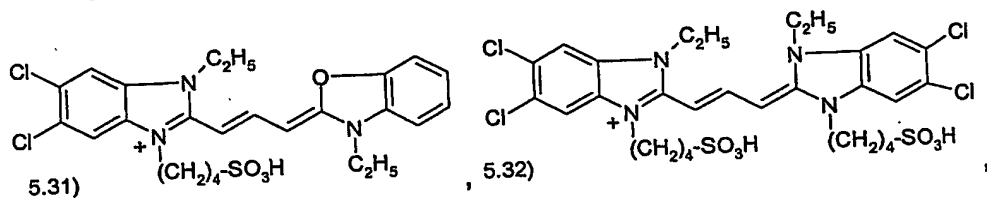
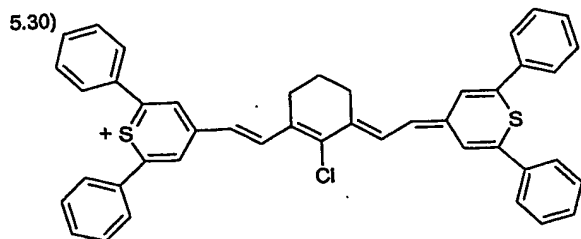
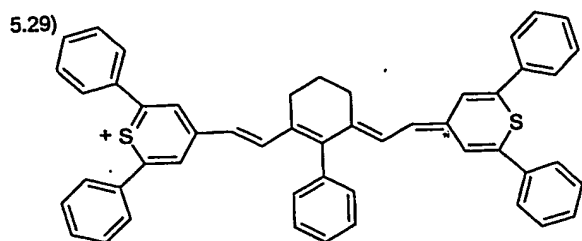
20

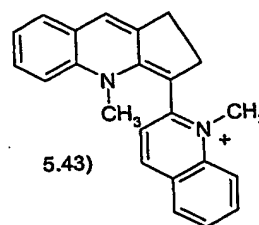
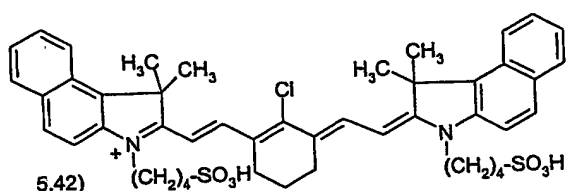
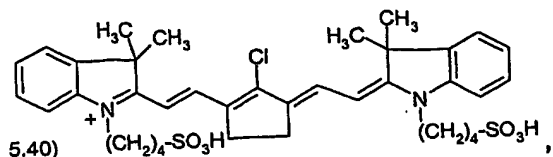
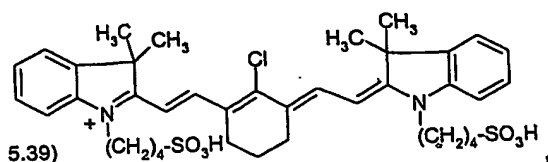


25



30

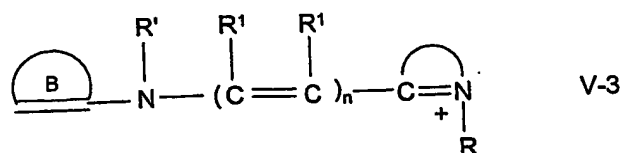




oder

Die Kationen 5.31) bis 5.42) sind als fluorierte Imide stabil, da die korrespondierende fluorierte Säure $\text{HIm}(\text{F})$ eine sehr starke Säure ist und damit die jeweiligen COOH- oder $\text{SO}_3\text{H-}$ Gruppe in den Verbindungen protoniert bleiben können.

Bevorzugte Kationen von Azacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-3



beschrieben werden, wobei

n 1 oder 2,

R' Wasserstoff oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

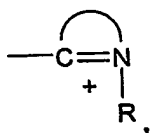
und

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch

5



bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol. Das Ringsystem, dargestellt durch

20



25

bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern oder einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der carbo- oder heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

30

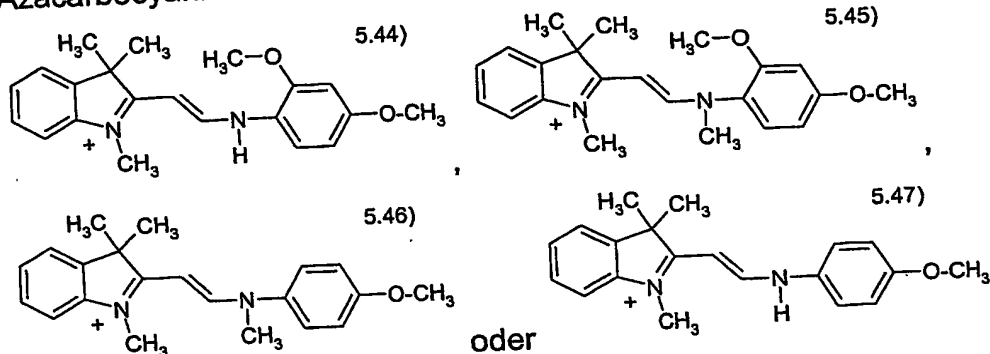
Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Aryl.

n ist bevorzugt 1.

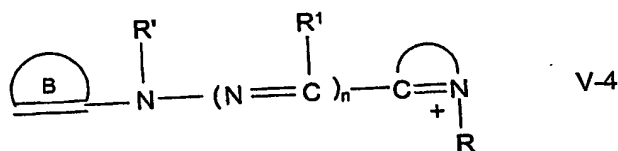
R¹ in Formel V-3 ist bevorzugt H oder Alkyl.

R ist in Formel V-3 bevorzugt Alkyl.

5 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Azacarbocyaninfarbstoffe sind:



15 Bevorzugte Kationen von Diazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-4



20 beschrieben werden, wobei

n 1,

R' Wasserstoff oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

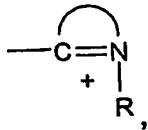
25 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl,

OAr, SAR, SAR, NAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Ar, CN,

N=N-Ar, P(Ar)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAr bedeutet.

30 Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



- 5 bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol.

15

Das Ringsystem, dargestellt durch

20



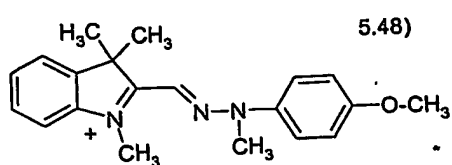
bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl.

- 25 R¹ in Formel V-4 ist bevorzugt H oder Alkyl.

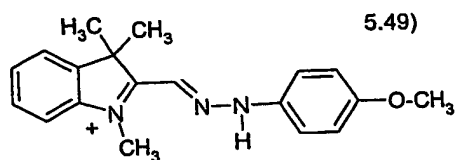
R in Formel V-4 ist bevorzugt Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazacarbocyaninfarbstoffe sind:

30

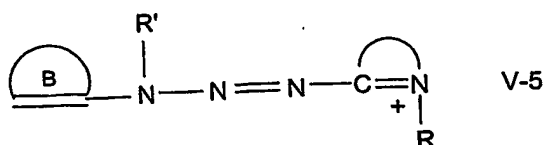


oder



5

Bevorzugte Kationen von Triazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-5



10

beschrieben werden, wobei

R' Wasserstoff oder Alkyl und

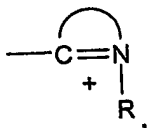
R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R und/oder R' können jeweils mit einem

15

Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



20

bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

25

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen

30

oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist Benzothiazol.

Das Ringsystem, dargestellt durch

5



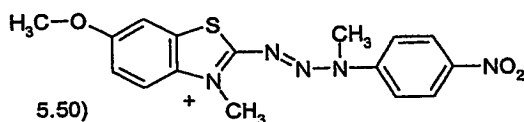
bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl.

10

R ist in Formel V-5 bevorzugt Alkyl.

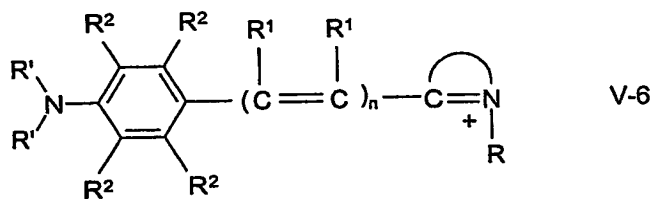
Ein besonders bevorzugtes Kation CAT⁺ aus der Gruppe der Triazacarbocyaninfarbstoffe ist:

15



Bevorzugte Kationen von Hemicyaninfarbstoffen können durch die Formel V-6

20



V-6

beschrieben werden, wobei

25

n 1, 2, 3, 4 oder 5,

R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R² jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO₂, NH₂, NHAalkyl oder

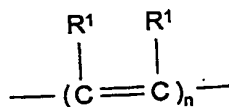
N(Alkyl)₂

30

und

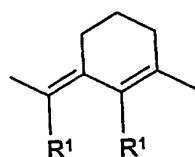
R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NAlkyl, $N(Alkyl)_2$, $C(O)H$, $C(O)Alkyl$, $C(O)Aryl$, CN, $N=N-Aryl$, $P(Aryl)_2$, $NHCOAlkyl$ oder $NHCOAryl$ bedeutet.

5 Die jeweiligen Radikale R, R^1 und/oder R^2 können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel



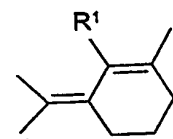
10

mit $n=2$ bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



15

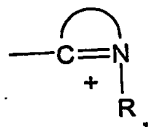
oder



wobei das Cyclohexen gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Das Ringsystem, dargestellt durch

20



25

bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

30

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können.

Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R^1 -Resten

erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-
Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

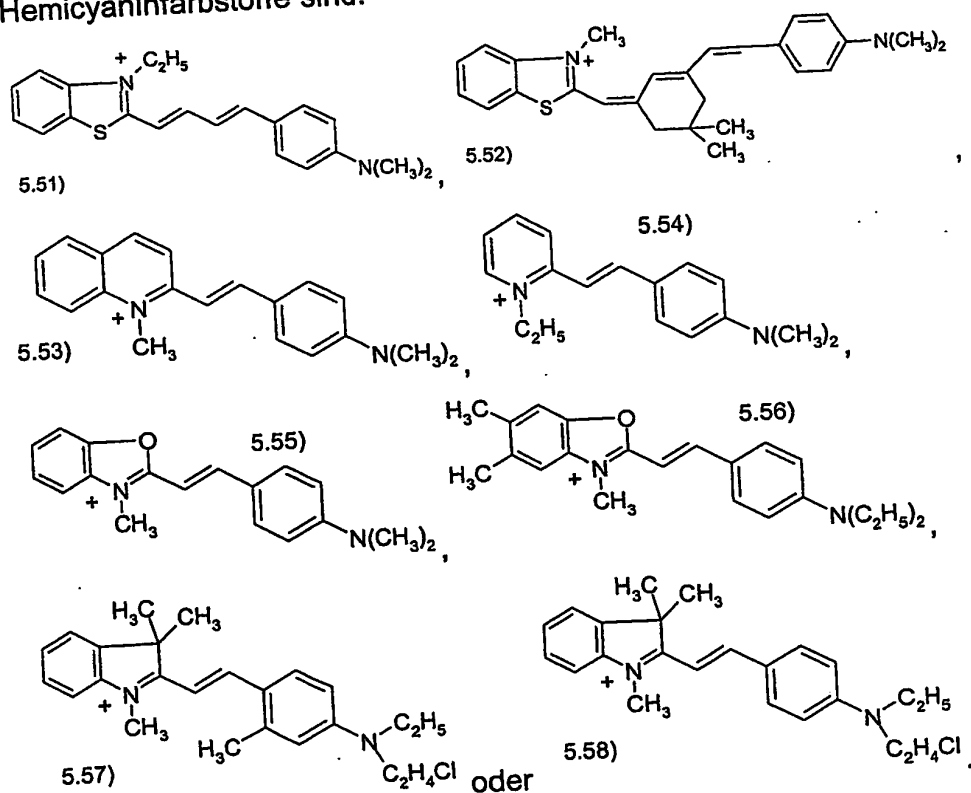
Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol,
Benzothiazol, Benzoxazol, Pyridin oder Chinolin, die gegebenenfalls weiter
durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl.
n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

R¹ in Formel V-6 ist bevorzugt Wasserstoff.

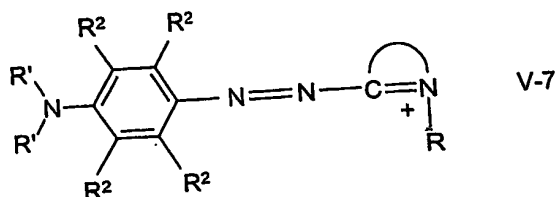
R² ist bevorzugt Wasserstoff oder Alkyl.

R in Formel V-6 ist bevorzugt Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der
Hemicyaninfarbstoffe sind:



Bevorzugte Kationen von Diazahemicyaninfarbstoffen können durch die
Formel V-7



5 beschrieben werden, wobei

R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

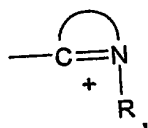
R² jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO₂, NH₂, NHAlkyl oder

10 N(Alkyl)₂ bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R, R' und/oder R² können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch

15



bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

20

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können.

25

Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

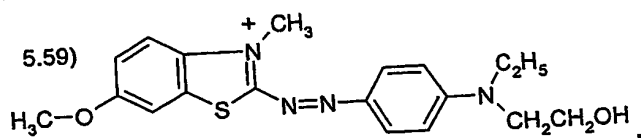
30

Besonders bevorzugte Ringsysteme sind Thiazol, Benzothiazol, Imidazol, Pyridin, Indazol oder 1,2,4-Triazol, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl. R² ist bevorzugt Wasserstoff.

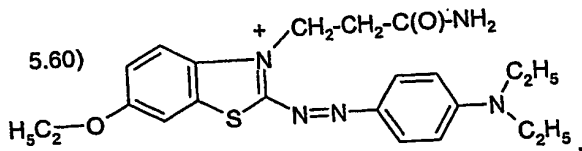
5 R ist jeweils unabhängig in Formel V-7 bevorzugt Alkyl oder durch CONH₂ substituiertes Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazahemicyaninfarbstoffe sind:

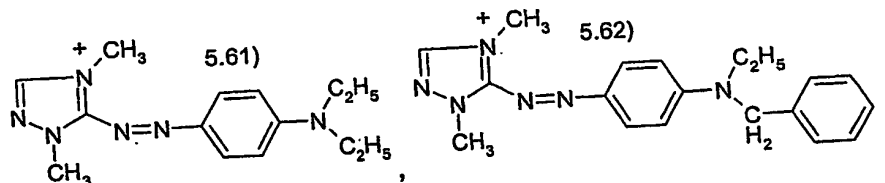
10



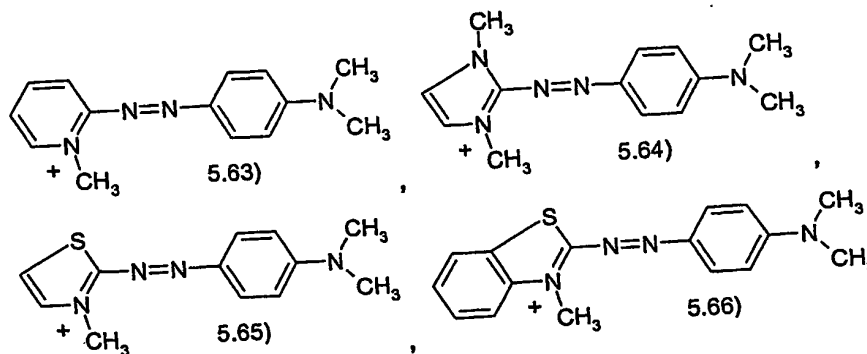
15



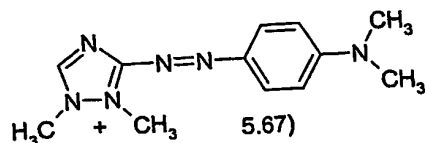
20



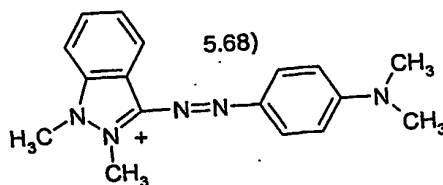
25



30



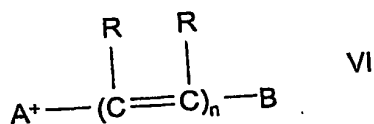
oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im^- jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.

5

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VI



10

beschrieben werden, worin A^+ ein positiv geladener heterocyclischer Rest, wie zuvor bei Heteroaryl definiert, ist, der teilweise gesättigt sein kann, und B ein carbo- oder heterocyclischer Rest bedeutet, wobei jeweils eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten sind,

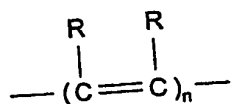
n 1, 2 oder 3 und

15

R jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br oder Alkyl bedeutet, wobei nebeneinanderstehende R gegebenenfalls einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Rest bilden können.

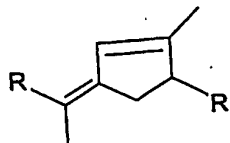
Für den Auszug der Formel

20



mit $n=2$ bedeutet das, dass sich ein Cyclopenten in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise

25



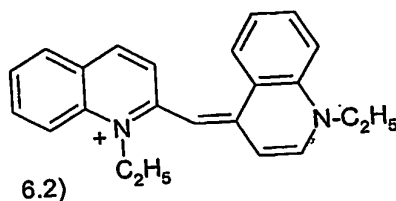
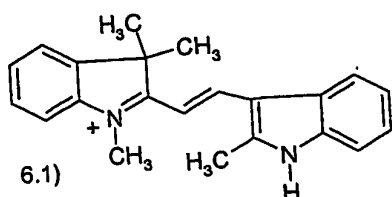
wobei das Cyclopenten gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Hemicyaninfarbstoffe, wie zuvor definiert, sind ausgeschlossen.

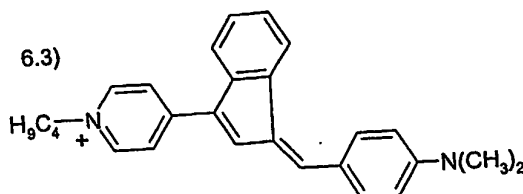
R bedeutet bevorzugt H.

30

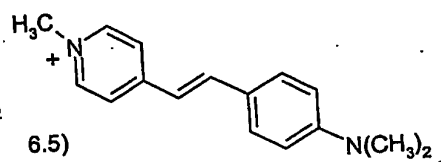
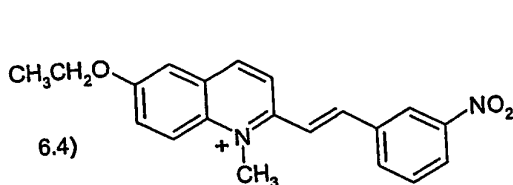
Bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Styrylfarbstoffe sind:



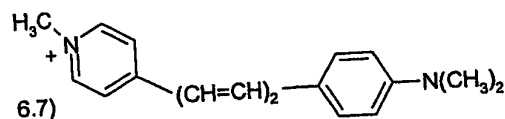
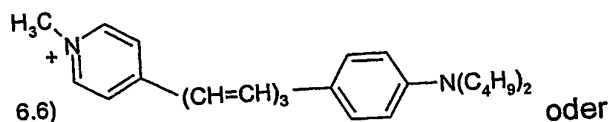
5



10



15

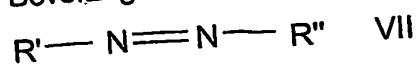


20

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines kationischen Azofarbstoffs ist.

25

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VII



beschrieben werden,

worin R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl ist,

30

wie zuvor definiert, und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist.

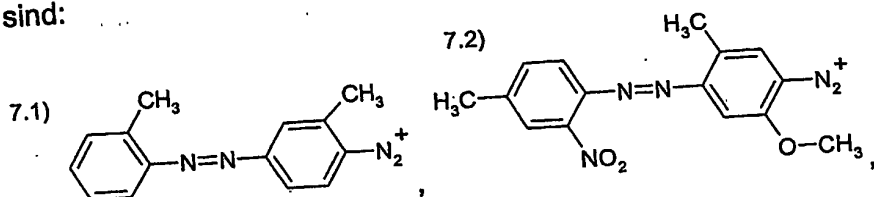
Enthält das Farbstoffmolekül 2 Azogruppen, so entsteht ein Bisazofarbstoff, bei 3 Azogruppen ein Triazofarbstoff.

Diazahemicyaninfarbstoffe sind hierbei ausgeschlossen.

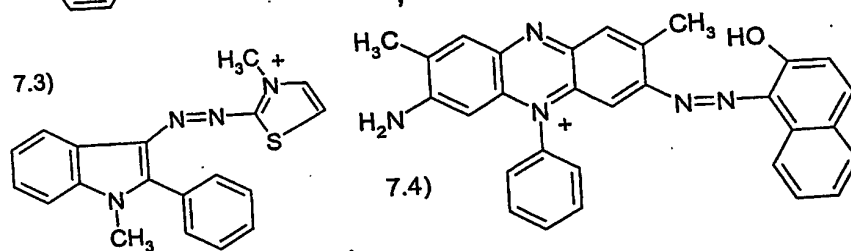
5 R' ist besonders bevorzugt durch N_2^+ -substituiertes Phenyl, wobei der Phenylring weiter durch Alkyl oder OAlkyl substituiert sein kann, Thiazolyl oder Phenazinyll.

R ist besonders bevorzugt Aryl oder Thienyl.

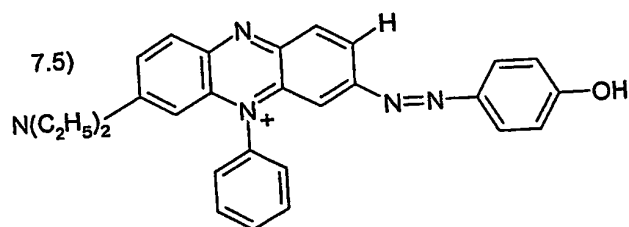
10 Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Azofarbstoffe sind:



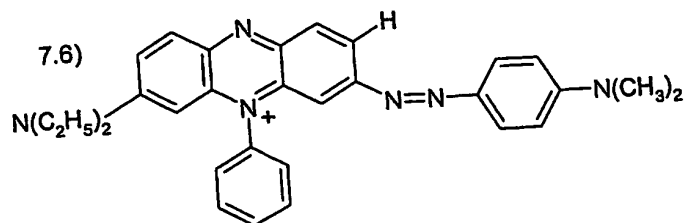
15



20

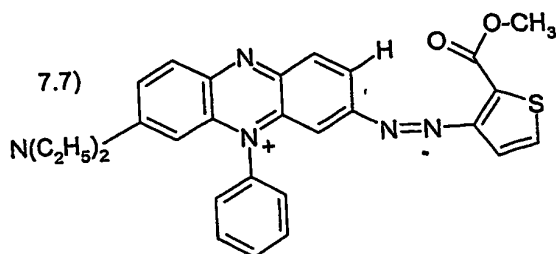


25



oder

30



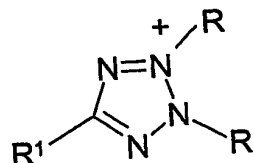
5

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.

10

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VIII

15



VIII

beschrieben werden,

20

R jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl und R¹ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, SH, OAlkyl, SAlkyl, SO₂-Alkyl, SO₂-Aryl, COOH, COOAlkyl, COOAryl, C(O)-Aryl, C(O)-Alkyl, C(O)-Heteroaryl, C(O)NHAlkyl, C(O)NHAryl, C(O)N(Alkyl)(Aryl), C(O)N(Alkyl)₂, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N=NOH, N=NOAlkyl, N=N-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOAryl, NHSO₂Alkyl, NHSO₂Aryl, CN, F, Cl oder Br bedeutet.

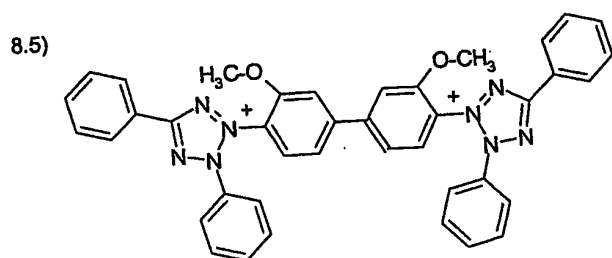
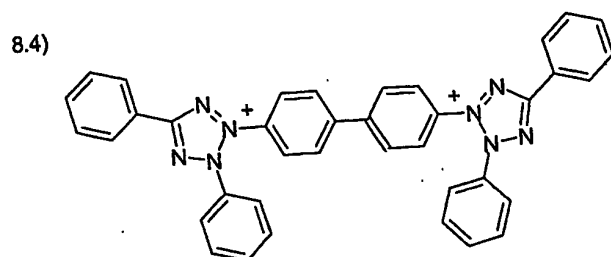
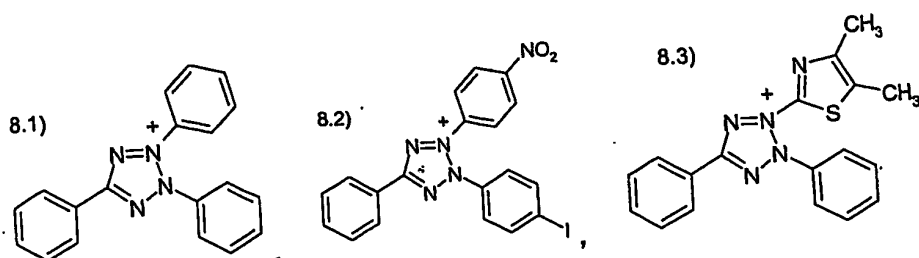
25

Besonders bevorzugt ist R¹ Phenyl und R jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl.

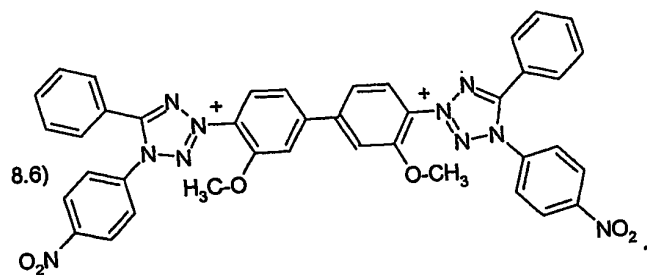
Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

30

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Tetrazoliumfarbstoffe sind:

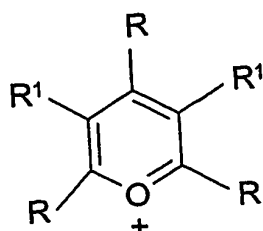


oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im^- jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Pyryliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Pyrylium-Kationen können durch die Formel IX



IX

5

beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br und R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOAlkyl, COOAryl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, C(O)-H, CONH₂, C(O)NHAalkyl, C(O)NHAryl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, NHCOAryl, NHCOOAlkyl, NO₂, Cl oder Br bedeutet.

10

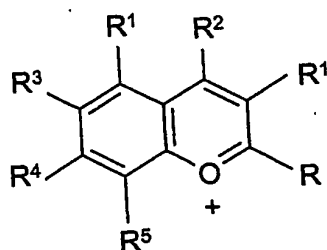
Besonders bevorzugt ist R Phenyl.

15

Nebstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

20

Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel IX sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzopyryliumsalze der Formel X



X

25

worin,

R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl,

30

OH, OAlkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHCOAryl, NHCOOAlkyl, Cl oder Br,

R^2 Wasserstoff, Alkyl, $\text{CH}_2\text{-Cl}$, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOAlkyl, COOAryl, C(O)H, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, NH_2 , NHAalkyl, N(Alkyl) $_2$, NHAryl, Cl oder Br,

5 R^3 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, CN, C(O)Aryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF $_3$, NO $_2$, F, Cl, Br oder I,

R^4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, NH_2 , NHAalkyl, N(Alkyl) $_2$, NHAryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO $_2$, Cl, Br oder I und

10 R^5 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF $_3$, OH, OAlkyl, CN, NO $_2$, Cl oder Br

bedeuten.

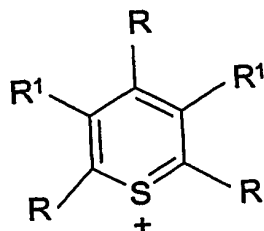
In Formel X ist R besonders bevorzugt Aryl, R^2 besonders bevorzugt Alkyl und R^1 , R^3 bis R^5 besonders bevorzugt H.

15 Nebestehende Substituenten R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oder R^5 können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT $^+$ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Thiopyrylium-Kationen können durch die Formel XI

25



XI

30

beschrieben werden, worin

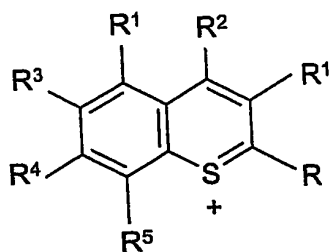
R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Alkynyl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, SeAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N(Alkyl)(Aryl), N(Aryl)₂, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAalkyl, CON(Alkyl)₂, CN, Cl oder Br und

5 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH, COOAlkyl, COOAryl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, CONH₂, CONHAalkyl, CONHAryl, C(S)Alkyl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, CN, Cl, Br oder I bedeutet.

10 Besonders bevorzugt ist R jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder Wasserstoff und R¹ Wasserstoff.

Nebestehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

15 Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel XI sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzothiopyryliumsalze der Formel XII



XII.

20 worin,

R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OAlkyl, SAlkyl, NH₂, NHAalkyl, NHHeteroaryl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl, Br oder I,

25 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, Cl oder Br,

R² Wasserstoff, Alkyl, CH₂-Cl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH, COOAlkyl, COOAryl, OC(O)Alkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, CN, F, Cl oder Br,

30 R³ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br oder I,

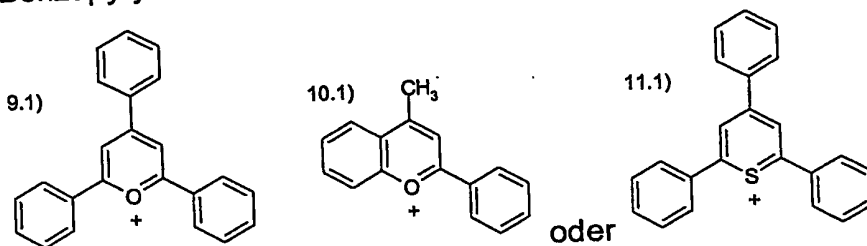
R^4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OAlkyl, NH_2 , NHAalkyl, $N(Alkyl)_2$, CN, F, Cl, Br oder I und

R^5 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br

bedeuten.

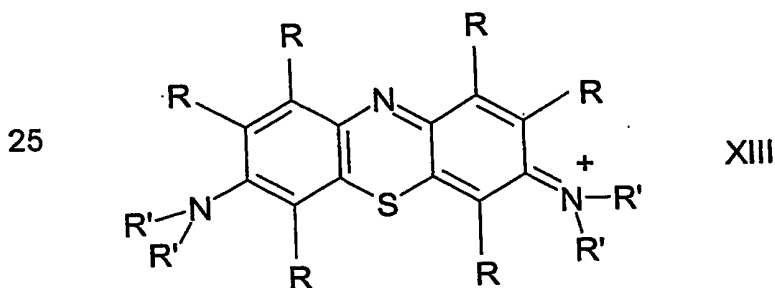
- 5 Nebenstehende Substituenten R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oder R^5 können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.
In Formel XII ist R besonders bevorzugt Aryl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Pyrylium-
10 Benzopyrylium- und Thiopyryliumfarbstoffe sind:



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I
bevorzugt, wobei Im^- jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder
bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation
20 eines Thiazinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIII



beschrieben werden, wobei

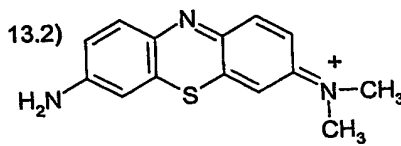
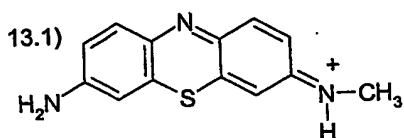
- 30 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, OAlkyl oder NO_2 , und

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch Hydroxy substituiertes Alkyl, teilweise durch Br oder COOH substituiertes Alkyl, C(O)Alkyl, COOH oder COOAlkyl bedeutet.

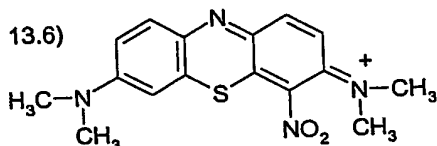
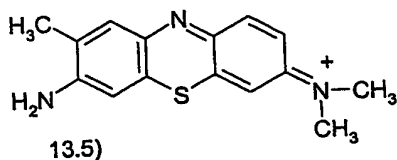
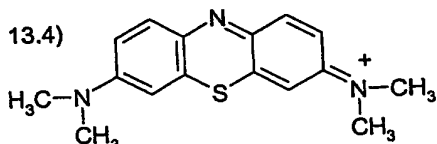
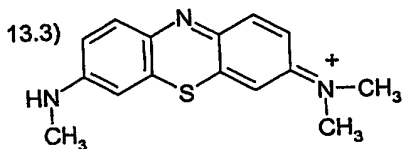
5 R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Thiazinfarbstoffe sind:

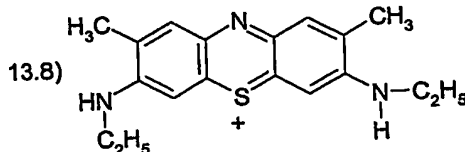
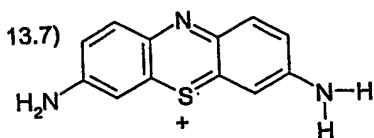
10



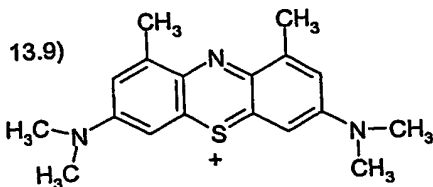
15



20



25

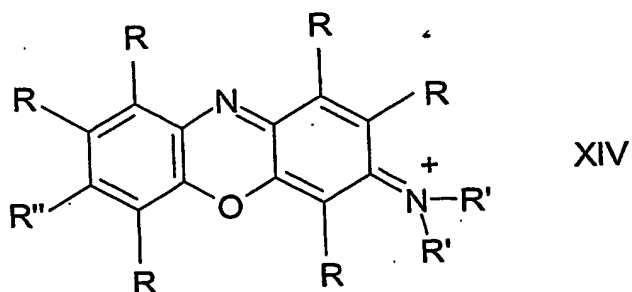


oder

30

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im^- jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIV



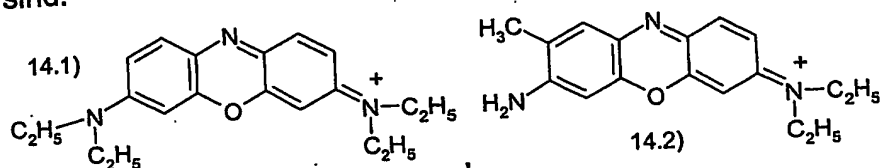
beschrieben werden, worin

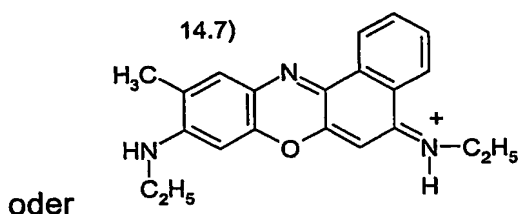
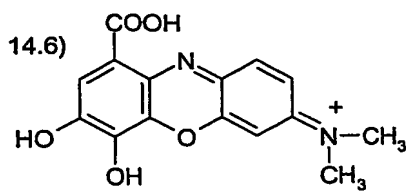
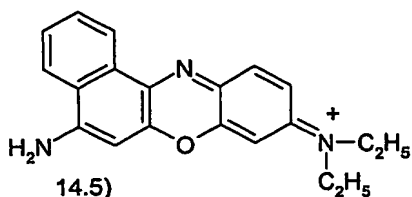
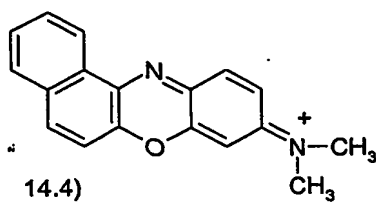
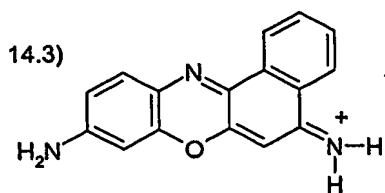
10 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAlkyl, CON(Alkyl)₂, NH₂, NHAlkyl oder N(Alkyl)₂, R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder teilweise durch CONH₂, CONHAlkyl, C(O)N(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl und

15 R'' Wasserstoff, Alkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHAr, NHHeteroaryl, SAr, SO₂-Ar, S-C(O)-Alkyl, SC(N)NH₂, oder teilweise durch CONH₂, CONHAlkyl, CON(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl bedeutet.

20 R ist besonders bevorzugt H, Alkyl, OH oder COOH, wobei nebeneinanderstehende Substituenten R auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist bevorzugt H, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂ oder OH.

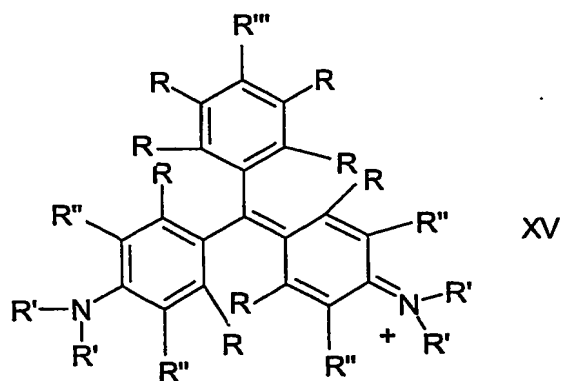
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Oxazinfarbstoffe sind:





Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XV



beschrieben werden, worin

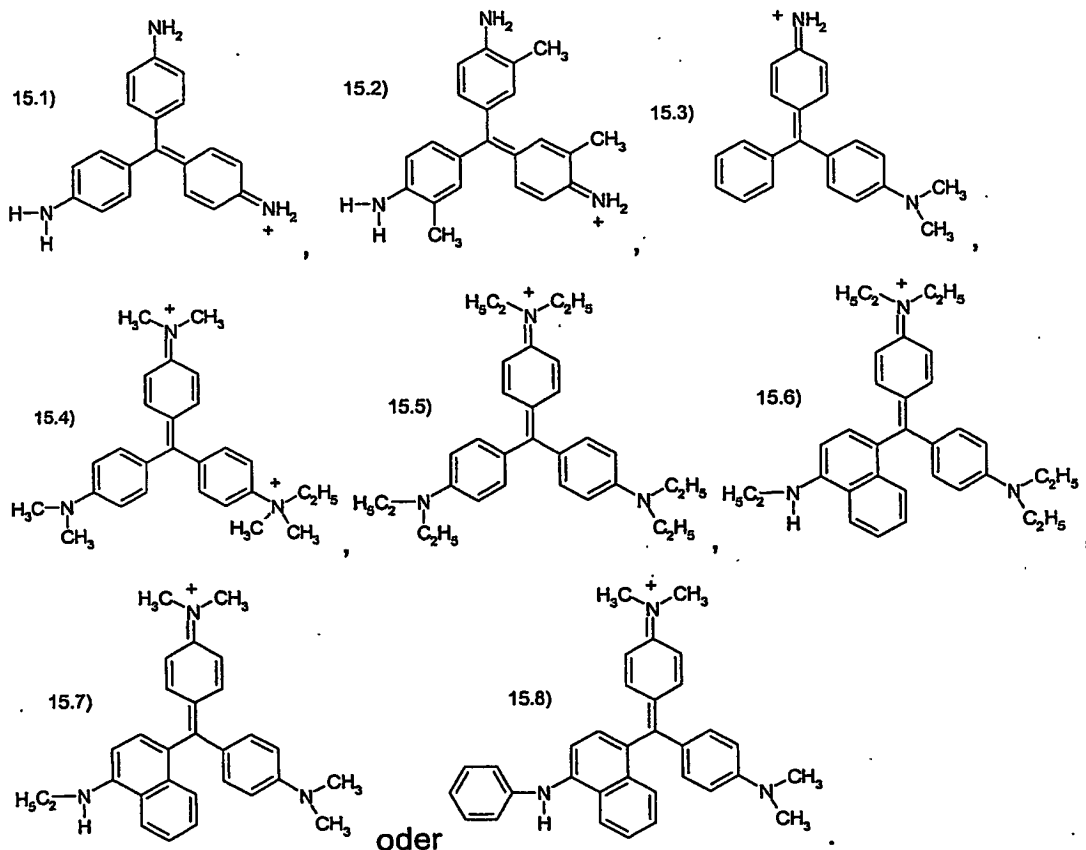
R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, COOH, Cl oder F,
 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH
 substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder C(O)Alkyl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N(Alkyl)(Aryl), OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, SO₂-Alkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br oder I und

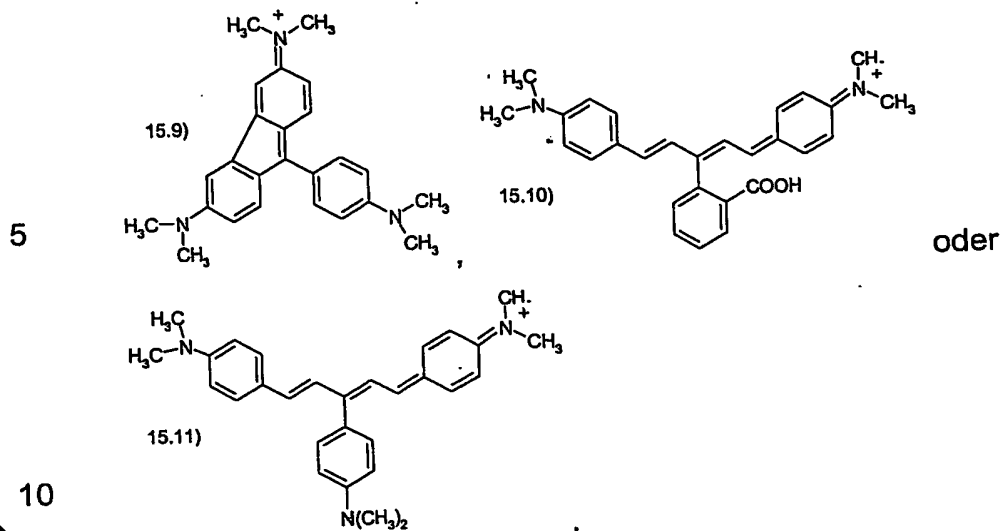
R''' Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N(Alkyl)(Aryl), OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, COO-Heteroaryl, CONHAalkyl, SO₂-Alkyl, SO₂H, SO₃H, SO₃Alkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br, I, N₃ oder NCS bedeutet.

R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl, wobei nebeneinanderstehende Substituenten R und R'' auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Triarylmethanfarbstoffe sind:



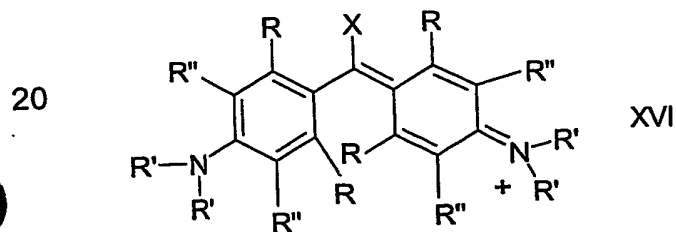
Weitere bevorzugte Kationen von Triarylmethanfarbstoffen sind



15

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im^- jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Diarylmethanfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVI



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder COOH,

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH substituiertes Alkyl, Alkyl-Aryl oder Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH_2 , NHAalkyl , N(Alkyl)_2 , NHAryl , N(Alkyl)(Aryl) , OH, OAlkyl, COOH, CN, F, Cl oder Br und

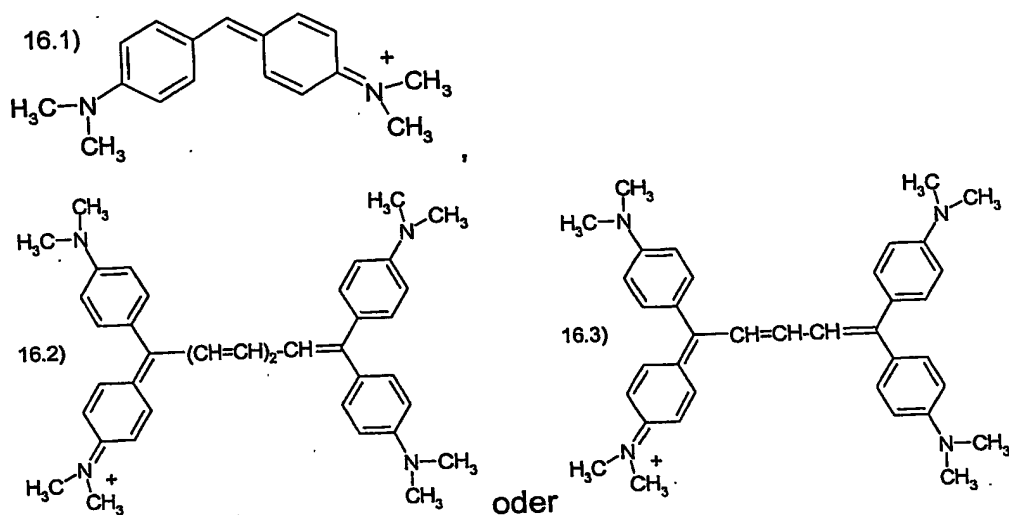
30 X Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Heteroaryl, SAlkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br bedeutet.

R ist besonders bevorzugt H. R' ist besonders bevorzugt Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt H.

X ist besonders bevorzugt H oder Alkenyl, wobei die Alkenylkette das Bindeglied zu einem zweiten Diarylmethanfarbstoff darstellen kann.

5

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Diarylmethanfarbstoffe sind:

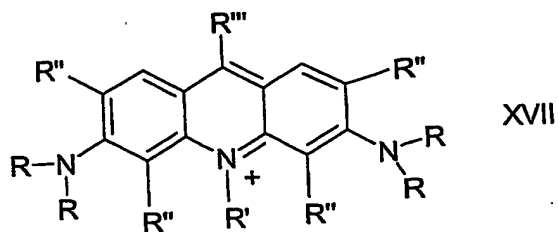


20

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im^- jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.

25

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVII



30

beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkyl-Aryl, C(O)CH₂Cl oder C(O)Alkyl bedeutet,

NRR in Formel XVII auch N=N-Aryl bedeuten kann,

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl oder teilweise durch COOH oder CONHAryl substituiertes Alkyl,

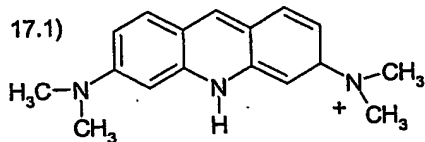
R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl oder NHCOAryl und

R''' Wasserstoff, Alkyl, Alkyl-Aryl, Aryl, Heteroaryl, SAlkyl, oder CN bedeutet.

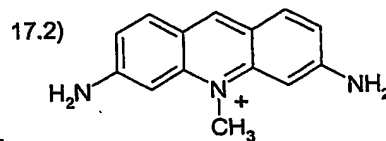
R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt H.

R''' ist besonders bevorzugt H.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Acridinfarbstoffe sind:

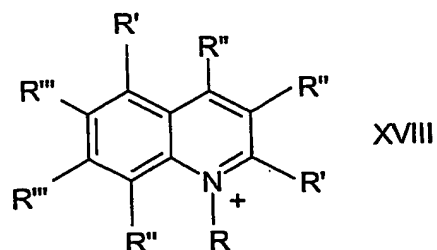


oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVIII



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, CH_2COOH oder $\text{CH}_2\text{COAlkyl}$,

5 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkyl-Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NH_2 , NAlkyl, NAryl, COOH, COOAlkyl, F, Cl, Br oder I und

R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, CN oder NO_2

10 bedeutet.

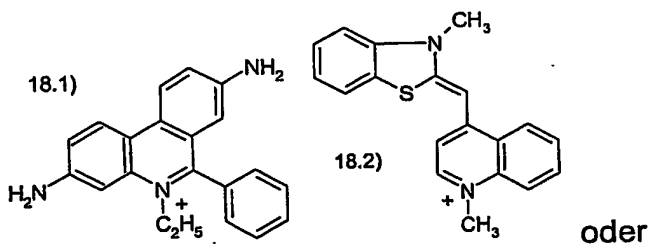
Nebenstehende Substituenten R, R', R'' oder R''' können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindung verbunden sein.

Nebenstehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

15

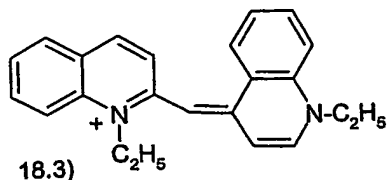
Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Chinolinfarbstoffe sind:

20



oder

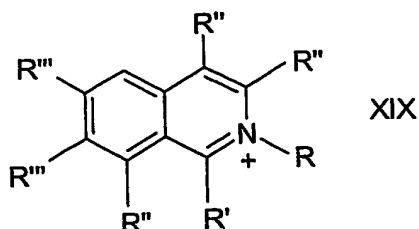
25



30

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIX



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl oder $\text{CH}_2\text{COAlkyl}$,

10 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkyl-Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OAlkyl, NH_2 oder NHALkyl und

R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, NH_2 , NHCO-Alkenyl , CN oder NO_2

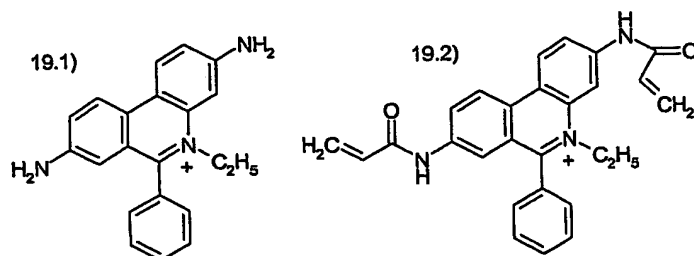
15 bedeutet.

Nebensiehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Iso-Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

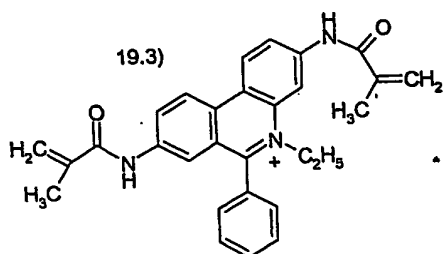
20 R bedeutet bevorzugt Alkyl. R' bedeutet bevorzugt H oder Aryl. R'' bedeutet bevorzugt H oder OAlkyl. R''' bedeutet bevorzugt NH_2 , OAlkyl oder NHCO-Alkenyl .

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Iso-Chinolinfarbstoffe sind:

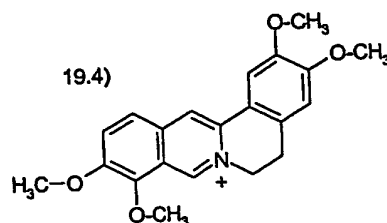
25



30

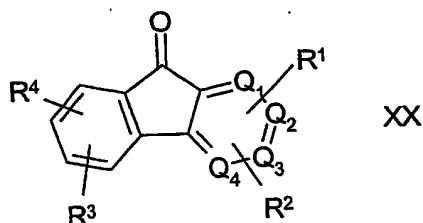


oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines quarternierten Azafluorenonfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XX

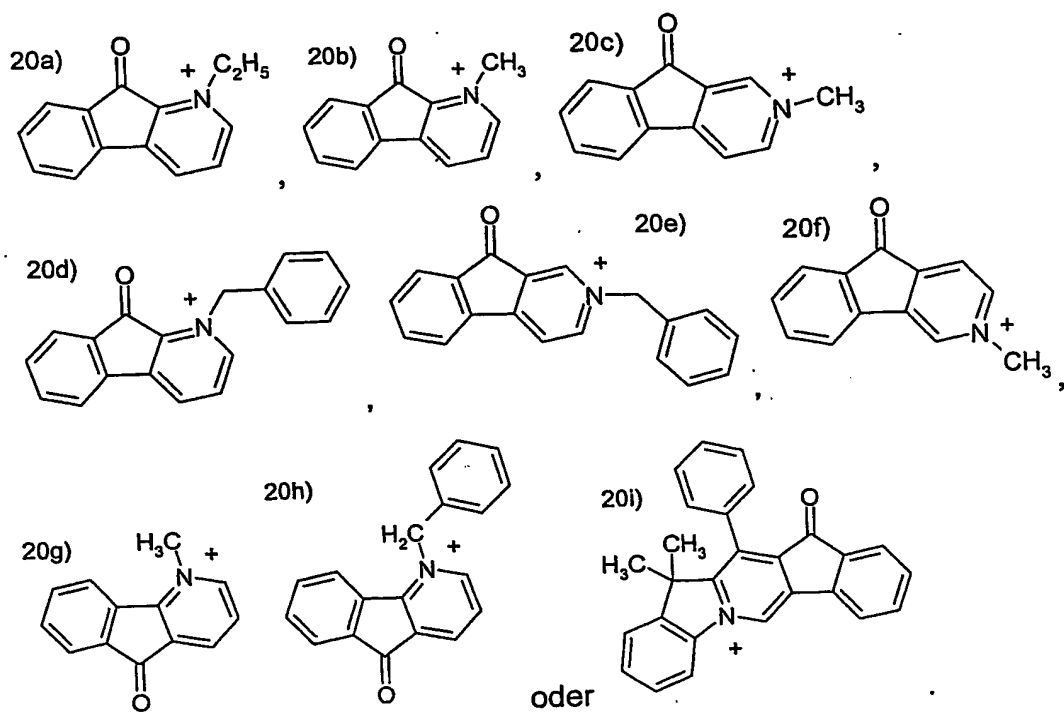


beschrieben werden, wobei

R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, F, Cl, Br, Alkyl, OAlkyl, Hydroxyalkoxy mit 1-4 C-Atomen, OH, NO₂, NH₂, NHAalkyl, NAlkyl₂ oder COAlkyl bedeuten, wobei auch zwei Reste gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können und Q₁, Q₂, Q₃ und Q₄ in der Summe drei Kohlenstoffatome und ein quartäres Stickstoffatom, das den Rest R⁵ mit der Bedeutung von Alkyl, Hydroxyalkyl mit 1-4 C-Atomen, COOAlkyl, SAlkyl, Aryl, Aryl-Alkyl oder Heteroaryl trägt, welches auch ein N-Oxid ausbilden kann.

Bevorzugt sind R¹-R⁴ Wasserstoff. R⁵ ist bevorzugt Alkyl, Arylalkyl oder Alkyl-Aryl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der quarternären Azafluorenonfarbstoffe sind:



15

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe besonders stabil sind. Ihre elektrochemische, thermische und Hydrolysestabilität ist deutlich höher, als die herkömmlicher kationischer Farbstoffe mit Cl^- , Tosylat- oder Hexafluorophosphat-Anionen.

20

Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Farbstoffe eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Herkömmliche Farbstoffe wie Safranin O, Rhodamin B, Janusgrün oder Nilblau sind beispielsweise in Benzol unlöslich. Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe mit Im-Anion wie Safranin-Im, Rhodamin-Im, Janusgrün-Im oder Nilblau-Im sind dagegen in Benzol löslich.

25

Herkömmliches Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion ist in Dimethylcarbonat unlöslich, das erfindungsgemäße Nilblau-Im ist dagegen

30

gut löslich.

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe sind daher in Systemen auf Lösungsmittelbasis anwendbar.

Aufgrund der verbesserten Stabilität der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe eignen sich diese für eine Vielzahl von Anwendungen.

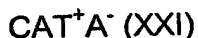
Gegenstand der Erfindung ist damit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe, gegebenenfalls zusammen mit Hilfsstoffen, zum Färben von Kunststoffen, Kunststofffasern, Holz, Metallen, Textilien, Pelzen, keramischen Materialien, Gläsern, Folien, im Agrarbereich z.B. bei der Saatguteinfärbung, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe und zum Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen, in der Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik und der Elektronik, in der Mikroskopie und Histochemie z.B. zum Anfärben von Geweben und Bakterien, als Warnfarbe bei giftigen Stoffen z.B. in Treibstoffen oder Reinigungsmitteln, als Sensibilisatoren in der optischen und Elektrophotographie, als Lebensmittelfarbstoff, in Tierpflegeprodukten, in Chromatographiematerialien, in Lacken und Beschichtungen, Farben, Druckfarben, im Sicherheitsdruck, kosmetischen Formulierungen, Kontaktlinsen, in Pharmazeutika sowie für die Herstellung von Farbpräparationen wie beispielsweise Pearlets, Pasten und Anteigungen sowie von Trockenpräparaten, wie z.B. Pellets, Granulaten, Chips usw., die vorzugsweise in Druckfarben und Lacken verwendet werden. Bei Einsatz der kationischen Farbstoffe in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Innen- und Außenanwendungen. Spezielle Anwendungsfelder sind zudem in Datenerfassungssystemen, die Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie (High technology application of organic colorants, P. Gregory, Plenum Press, N.Y. 1991). Für die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe gibt es außerdem Anwendungsfelder wie CD-

Recorder (CD-R), DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate (CTP), Laser Filter, Laser Marking und Photopolymerisation.

- 5 Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe auch in vorteilhafter Weise mit allen bekannten Pigmenten und anorganischen Farbmitteln gemischt werden.

10 Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe können mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Zusatzstoffen der jeweiligen Anwendung zugeführt werden. Zum Färben von Geweben, Gewirken und Gestriken werden Farbstoffe in Suspensionen mit Zusätzen wie Färbereihilfsmitteln (Farbstofflösungs-, -dispergier-, -fixier- und -reduktionsmittel, Netzmittel, Färbebeschleuniger usw.), Salzen, Alkalien oder Säuren verwendet.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe. Hierbei werden Verbindungen der allgemeinen Formel XXI



20 wobei CAT^+ die bei Formel I angegebene Bedeutung hat oder einer der Formeln III bis XX entspricht und A^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXII



umgesetzt, wobei Im^- die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat und

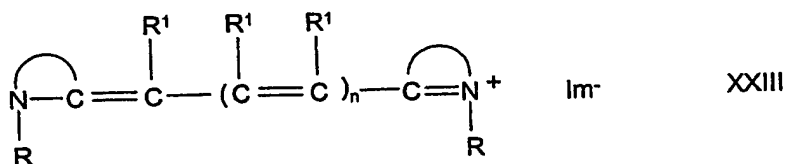
E^+ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12 ist.

30 Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt in organischen Lösungsmitteln oder vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis 100°C, vorzugsweise bei 10° bis 40°C,

besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. E^+ kann aber auch die Bedeutung Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln erfolgt, die mit Wasser mischbar sind, beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Benzonitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

E^+ kann bevorzugt ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl oder Guanidinium sein. Unter Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl ist sowohl ein mit Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen monosubstituiertes, als auch di-, tri- oder tetrasubstituiertes Ammonium zu verstehen. Unter Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl ist sowohl ein mit Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen monosubstituiertes, als auch di-, tri- oder tetrasubstituiertes Phosphonium zu verstehen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen mit Im-Anionen der Formel XXIII



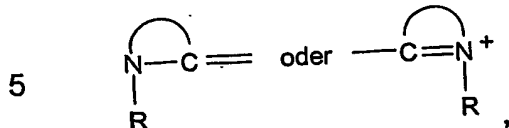
wobei,

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

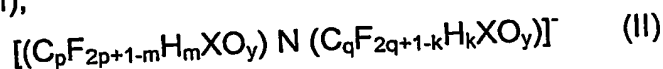
R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl,

O₂Aryl, SA₂alkyl, SA₂aryl, NHA₂alkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet und das Ringsystem, dargestellt durch



einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann und wobei Im⁻ der Formel (II),



entspricht und die Variablen

15 X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq y 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei m = 0 ist, wenn p = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

20 mit der Maßgabe,

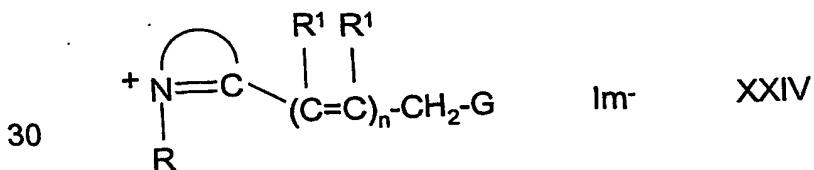
wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p

oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende

25 Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIV



verwendet wird, wobei das Ringsystem und Im^- eine der bei Formel XXIII angegebenen Bedeutungen haben und

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R^1 Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, SAryl, SAlkyl, OAlkyl, CON(Alkyl)_2 , OAryl, N(Alkyl)_2 , NH(Aryl) , N(Alkyl)(Aryl) , OC(O)Aryl , OH, CN, Cl, F, Alkyl-Aryl, C(O)Alkyl , CONH_2 oder COOAlkyl ,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)_2 , CONHAryl , C(O)Aryl oder CONHAlkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

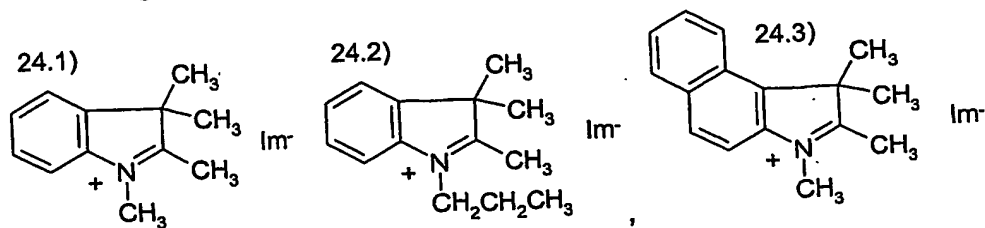
Die Synthese der Carbocyaninfarbstoffe der Formel XXIII mit Edukten der Formel XXIV, wie zuvor beschrieben, kann nach Methoden durchgeführt werden, die dem Fachmann bekannt sind, insbesondere nach den Vorschriften aus

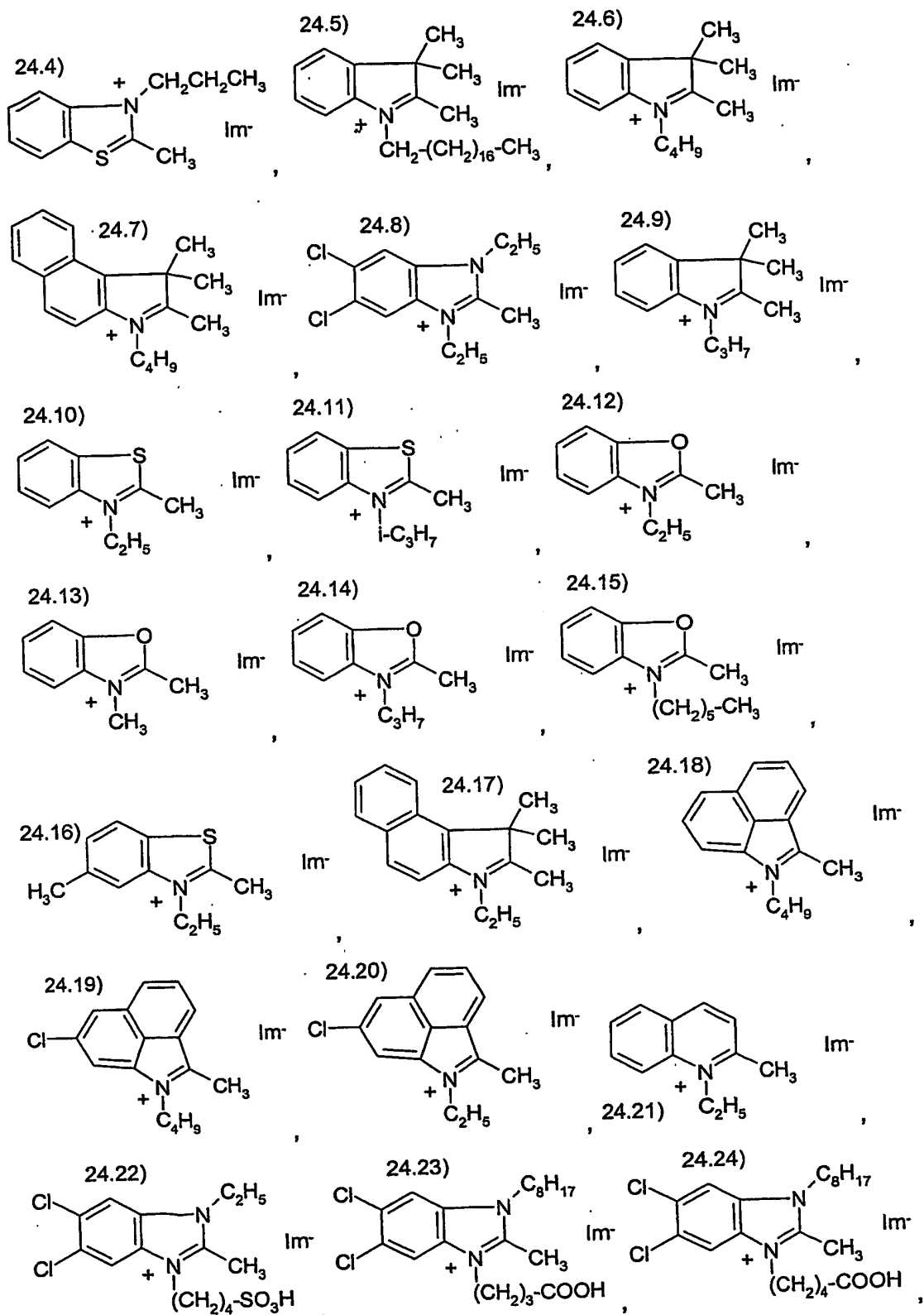
T.V.S. Rao, J. B. Huff, C. Bieniarz, Tetrahedron 54 (1998), 10627-10634, L.G.S. Brooker, F.L. White, G.H. Keyes, C.P. Smyth and P.F. Oesper, J. Am. Chem. Soc, 63, (1941), 3192-3203 oder F.M. Hamer and R.J. Rathbone, J. Chem. Soc, (1945), 595-600.

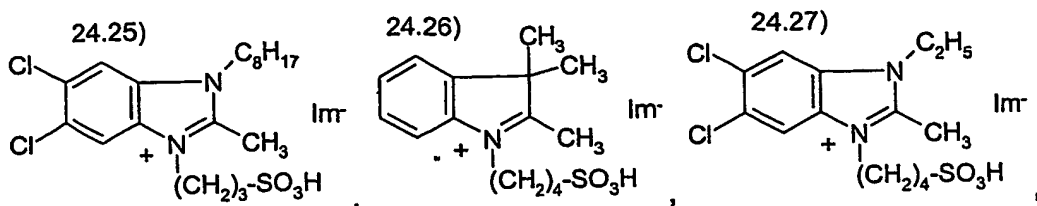
Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXIV. Insbesondere Verbindungen der Formel XXIV, bei denen G Wasserstoff bedeutet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel XXIV sind die folgenden Verbindungen, wobei Im^- eine bei Formel II oder eine bevorzugte

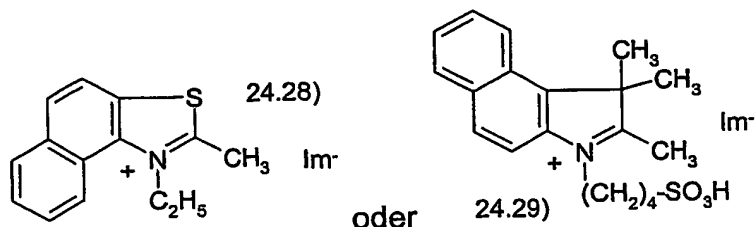
Bedeutung hat:







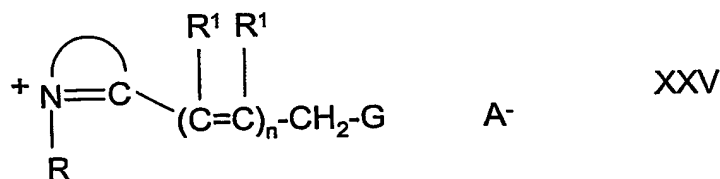
5



10

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV, wie zuvor definiert, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXV

15

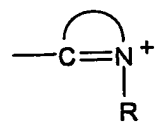


worin

20

A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet, das Ringsystem, dargestellt durch

25



30

einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, n 0, 1, 2, 3 oder 4, R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, $CONHAryl$, $C(O)Aryl$ oder $CONHAalkyl$ bedeutet,
mit einer Verbindung der Formel XXVI



5 umgesetzt wird, worin

Im^- die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat und E^+ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl oder Guanidinium ist.

10

Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis $100^\circ C$, vorzugsweise bei 10° bis $40^\circ C$, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

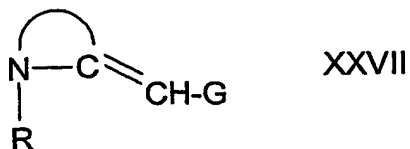
15

E^+ kann aber auch die Bedeutung Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln erfolgt, beispielsweise in Alkoholen.

20

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein alternatives Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV, mit der Einschränkung, dass n in Formel XXIV 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVII

25



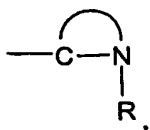
worin

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, $CONHAryl$, $C(O)Aryl$ oder $CONHAalkyl$ und

30

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet und

das Ringsystem, dargestellt durch



5 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann,

10 mit $H^+ Im^-$ umgesetzt wird, wobei Im^- die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat.

Die Umsetzung mit HIm erfolgt vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von -30° bis $40^\circ C$, vorzugsweise bei -0° bis $25^\circ C$, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethanol.

15 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen mit Im -Anionen der Formel XXVIII



wobei

R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist und Im^- eine der bei Formel II angegebenen Bedeutungen hat,

25 dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIX



wobei R' und Im^- eine der bei Formel XXVIII angegebene Bedeutung hat, mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R'' umgesetzt wird.

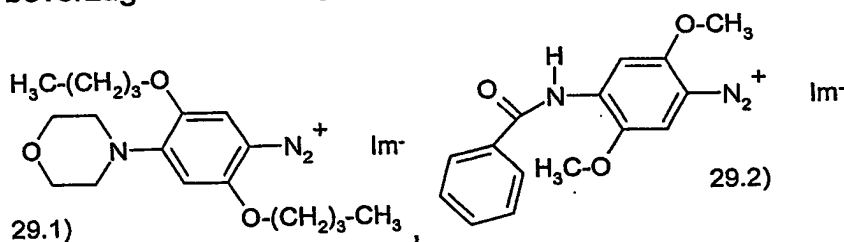
30

Die Umsetzung erfolgt bei Reaktionsbedingungen, die typisch sind für Azokupplungen und die dem Fachmann hinlänglich bekannt sind, beispielsweise aus Beyer Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 21. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1988.

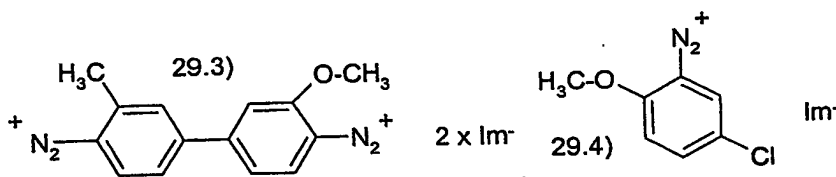
5

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXIX. Bevorzugte Verbindungen der Formel XXIX sind die folgenden Verbindungen, wobei Im^- eine bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat:

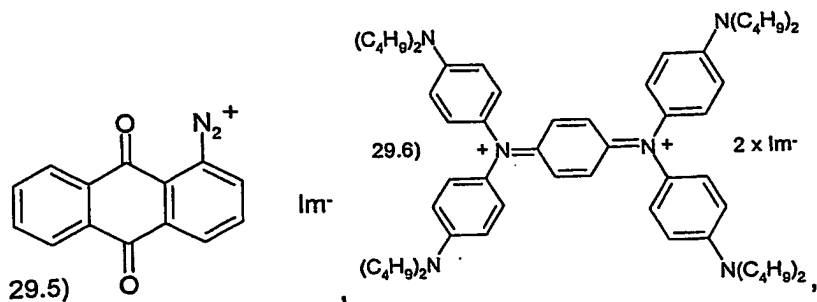
10



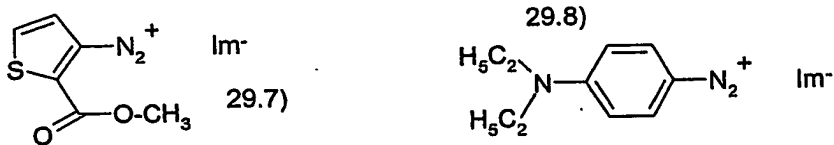
15



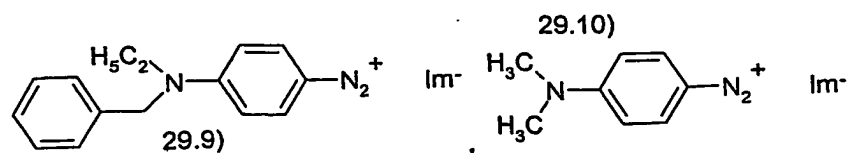
20

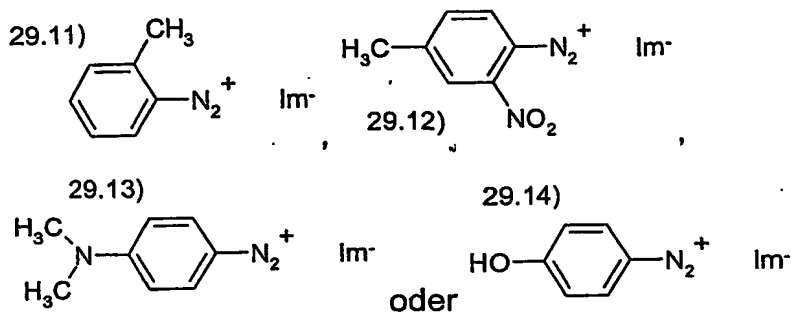


25



30



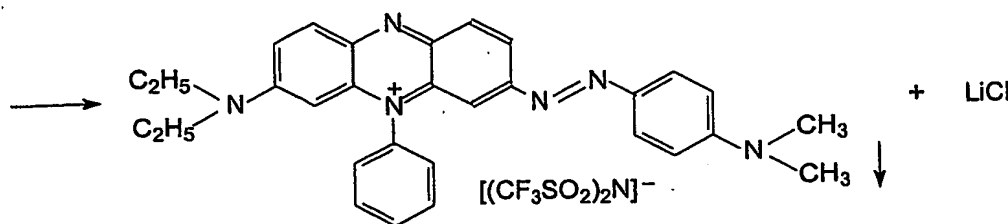
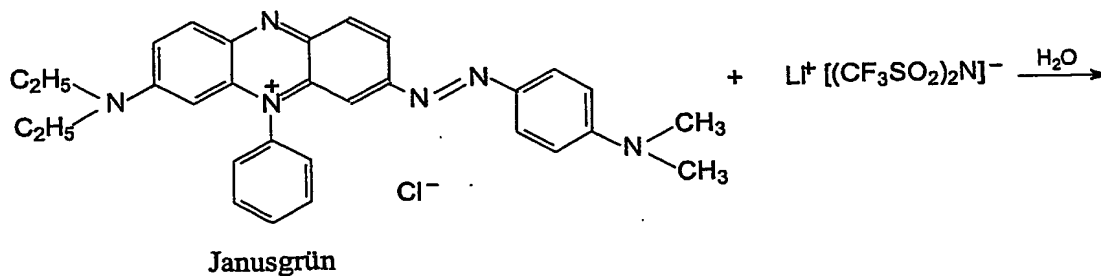


Die Synthese der Verbindungen der Formel XXIX erfolgt analog zu bekannten Methoden der Diazotierung mit nachfolgender Umsalzung zu den Imiden, wie zuvor beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiel 1:

Herstellung eines Azofarbstoffes als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Janusgrün



0,43 g (0,841 mmol) des Farbstoffes Janusgrün werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,25 g (0,871 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, Li[(CF₃SO₂)₂N], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min

weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

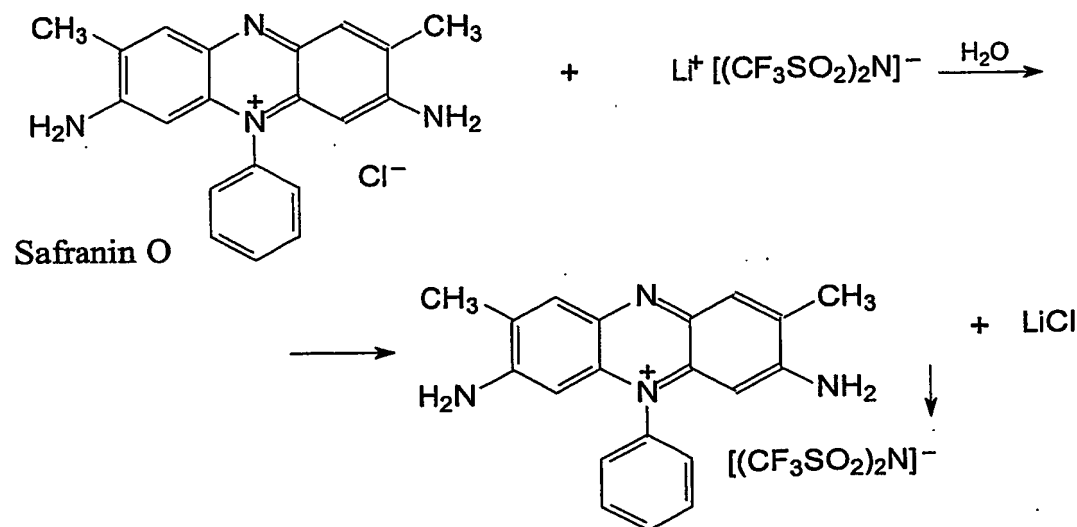
Man erhält 0,44 g Janusgrün als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 69,3 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.92 s (2CF₃).

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 0.99 m (CH₃), 1.25 m (CH₃), 3.04 m (2CH₃), 3.29 m (CH₂), 3.65 m (CH₂), 5.64 d (1H), 6.58 s (1H), 6.60 s (1H), 7.03 d (1H), 7.47-7.53 m (4H), 7.57-7.62 m (1H), 7.83-7.93 m (5H), 8.10 d (1H) ; J_{H,H} = 2.4 Hz ; J_{H,H} = 1.5 Hz ; J_{H,H} = 8.9 Hz.

Beispiel 2:

Herstellung eines Azinfarbstoffs als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Safranin O



0,64 g (1,82 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,60 g (2,09 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, Li[(CF₃SO₂)₂N], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

Man erhält 0,99 g Safranin O als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 91,3 %.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.93 s (2CF_3).

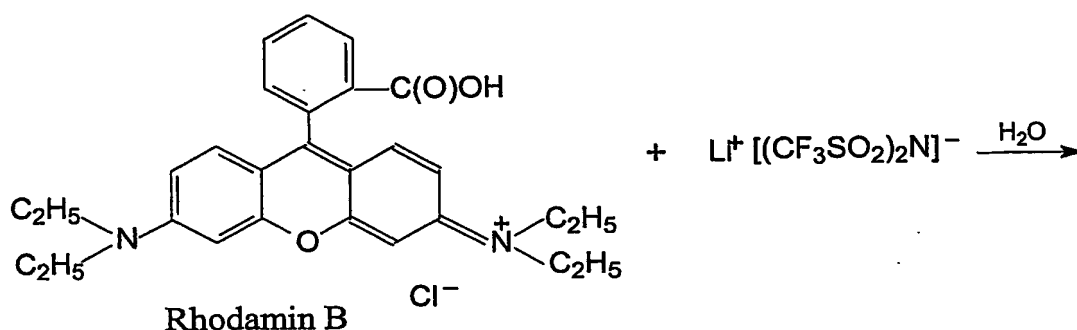
^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 2.30 br.s (2CH_3), 5.90-6.10 br.s (2NH_2), 7.44-7.50 m (2H), 7.72-7.88 m (7H).

5

Beispiel 3:

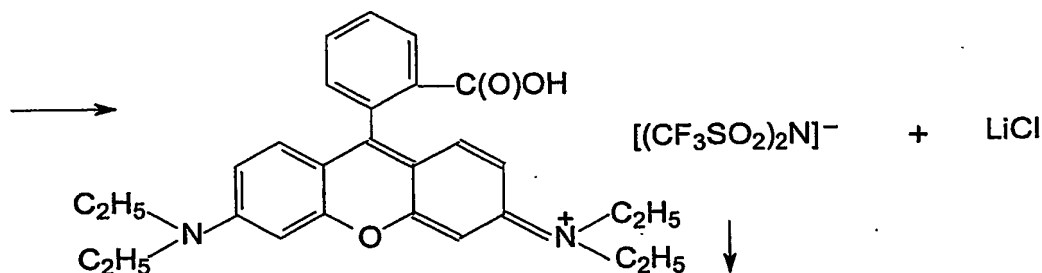
Herstellung eines Xanthen-Farbstoffs als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Rhodamin B

10



15

20



25

0,61 g (1,27 mmol) des Farbstoffes Rhodamin B werden in 100 cm^3 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,38 g (1,32 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, in 3 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

30

Man erhält 0,85 g Rhodamin B als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 92,5 %.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.94 s (2CF_3).

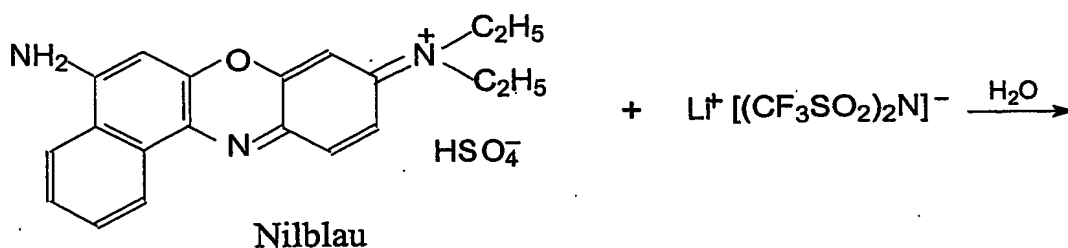
^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.23 t (4 CH_3), 3.58 q (4 CH_2), 6.79 s (2H), 6.87 d, 6.89 d (2H; A,B), 7.02 s, 7.04 s (2H; A,B), 7.32 d (1H), 7.70-7.83 m (2H), 8.23 d (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{A,B}} = 9.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz.

5

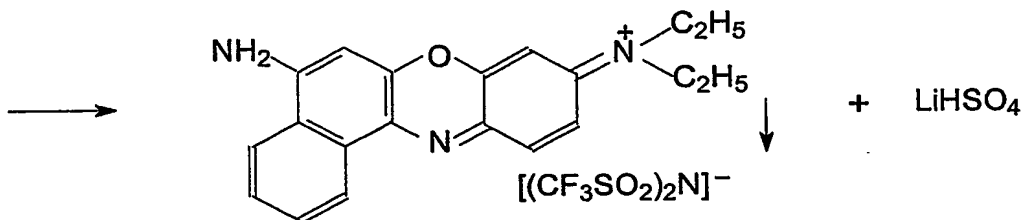
Beispiel 4:

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffs als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Nilblau

10



15



20

0,63 g (1,52 mmol) des Farbstoffes Nilblau Hydrogensulfat werden in 100 cm^3 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,45 g (1,57 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, in 5 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,83 g Nilblau als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 87,8 %.

25

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.91 s (2 CF_3).

30

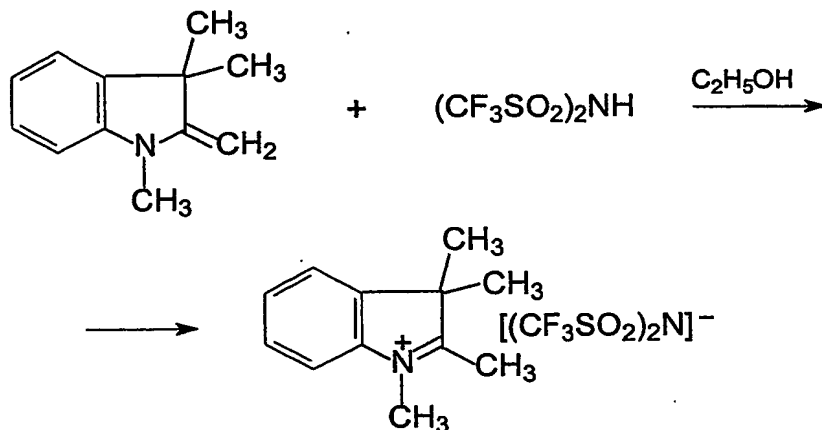
^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.29 t (2 CH_3), 3.63 q (2 CH_2), 6.68 s (1H), 6.73 d (1H), 7.18 d,d (1H), 7.60 br.s (NH_2), 7,70 d (1H), 7.74-8.05 m (3H), 8.73 d (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz.

Beispiel 5:

Herstellung von 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium

Bis(trifluormethansulfonyl)imid

5



10

Zu einer Lösung von 3,054 g (10,86 mmol) Bis(trifluormethansulfonyl)imid, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$, in 15 ml trockenem Ethanol werden innerhalb von wenigen Minuten unter Rühren 1,88 g (10,85 mmol) 2-Methylen-1,3,3-methyl-indolin (Fischer Base) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet.

15

Man erhält 4,86 g 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium

20

Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,6%.

Smp.: 86-87°C

 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN): -78.88 s (2CF_3).

^1H NMR (Referenz: TMS; CD_3CN): 1.55 s (2CH_3), 2.69 q (CH_3), 3.92 q (CH_3), 7.60-7.77 m (4H), $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz.

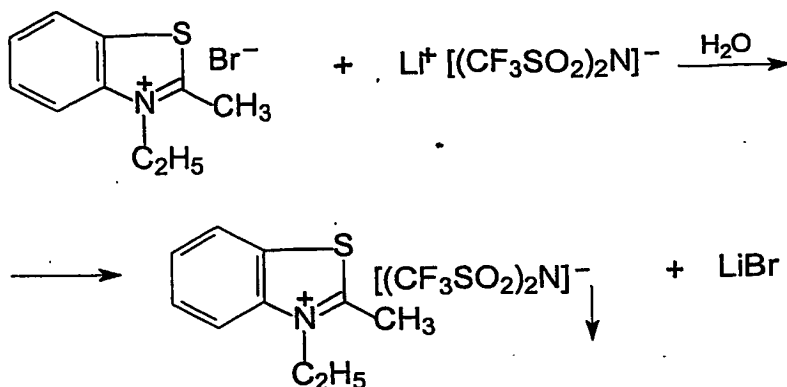
25

Beispiel 6:

Herstellung von 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium

Bis(trifluormethansulfonyl)imid

30



Zu einer Lösung von 2,00 g (7,75 mmol) 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazoliumbromid in 50 ml Wasser werden 2,22 g (7,73 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, in 5 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Die untere flüssige Phase wird mehrmals mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Mg_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 1,3 Pa bei 60°C getrocknet.

Man erhält 3,14 g 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium

Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 88,7 %.

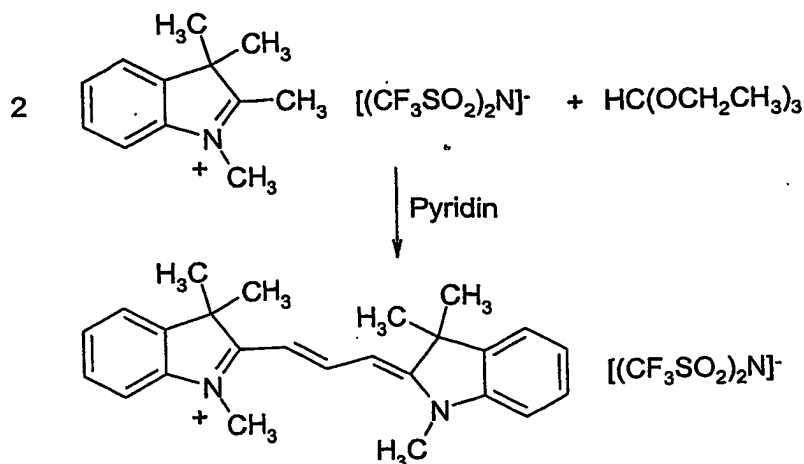
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.89 s (2CF_3).

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.53 t (CH_3), 3.10 s (CH_3), 4.67 q (CH_2), 7.78 t (1H), 7.88 t (1H), 8.10 d (1H), 8.22 d (1H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz.

Beispiel 7:

Herstellung von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-

yliden)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid



Zu einer Lösung von 0,783 g (5,28 mmol) Triethylorthoformiat in 15 ml trockenem Pyridin werden 4,751 g (10,46 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Stunden bei einer Ölbad-Temperatur von 120-125°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C wird der Feststoff mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet.

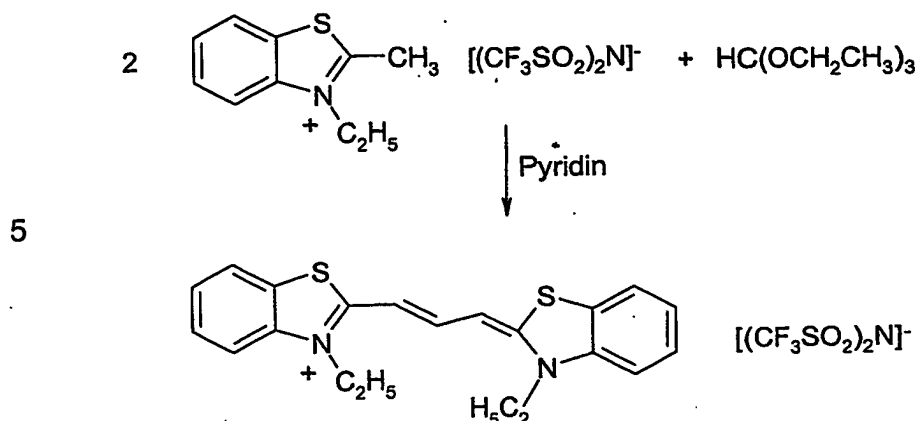
Man erhält 2,90 g 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 87%.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.93 s (2CF_3).

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.71 s (4CH_3), 3.57 s (2CH_3), 6.27 d (2H), 7.27 d (2H), 7.30 d (2H), 7.43 t,d (2H), 7.50 d (2H), 8.45 t (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz.

Beispiel 8:

Herstellung von 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid



10

Zu einer Lösung von 0,489 g (3,30 mmol) Triethylorthoformiat in 15 ml trockenem Pyridin werden 3,03 g (6,61 mmol) 3-Ethyl-2-methylbenzthiazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei einer Ölbad-Temperatur von 110-115°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C wird der Feststoff mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet. Man erhält 1,83 g 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzthiazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 85,9 %.

20

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.94 s (2CF₃).

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.40 t (2CH₃), 4.25 q (2CH₂), 6.35 d (2H), 7.37 m (2H), 7.52 m (4H), 7.79 d (2H), 7.82 t (1H); ³J_{H,H} = 12.7 Hz, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, J_{H,H} = 8.1 Hz.

25

30

Beispiel 9:

Löslichkeitsuntersuchungen von Nilblau als Bis(trifluormethansulfonyl)imid

Der in Beispiel 4 hergestellte Farbstoff aus Nilblau wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 1: Löslichkeit von Nilblau mit HSO_4^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Lösungsmittel	Hydrosulfatanion	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	++	++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 10:

Löslichkeitsuntersuchungen von Rhodamin B als
Bis(trifluormethansulfonyl)imid

5 Der in Beispiel 3 hergestellte Farbstoff aus Rhodamin B wird
verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Rhodamin B mit Chlorid als
Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

10

Tabelle 1: Löslichkeit von Rhodamin B mit Cl^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Lösungsmittel	Cl^-	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
15 Benzol	-+	++
Hexan	-	-
Diethylether	-+	++
Tetrahydrofuran	++	+++
20 Dimethylcarbonat	++	+++
Ethylacetat	+	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

25

30

Beispiel 11:

Löslichkeitsuntersuchungen von Safranin O als
Bis(trifluormethansulfonyl)imid

5 Der in Beispiel 2 hergestellte Farbstoff aus Safranin O wird verschiedenen
Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Safranin O mit Chlorid als
Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 1: Löslichkeit von Safranin O mit Cl^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Lösungsmittel	Cl^-	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	-	++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-+	++
Ethylacetat	-	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 12:

Löslichkeitsuntersuchungen von Janusgrün als
Bis(trifluormethansulfonyl)imid

5 Der in Beispiel 1 hergestellte Farbstoff aus Janusgrün wird verschiedenen
Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Janusgrün mit Chlorid als
Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

10 Tabelle 1: Löslichkeit von Janusgrün mit Cl^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Lösungsmittel	Cl^-	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
15 Benzol	-	++
Hexan	-	-
Diethylether	-	+
Tetrahydrofuran	++	+++
20 Dimethylcarbonat	+-	++
Ethylacetat	+	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

25

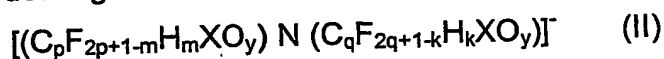
30

Patentansprüche

1. Kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel I



wobei Im^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m = 0$ ist, wenn $p = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p

oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch

Einfach-bindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F

substituiert sein kann,

und

CAT^+ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-,

Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-,

Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-,

Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder quarternierten

Azafluorenon-Farbstoffe.

2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

3. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.

4. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Polymethinfarbstoffs ist.

5 5. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.

6. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Azofarbstoffs ist.

10

7. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.

15

8. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Pyryliumfarbstoffs ist.

9. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Benzopyryliumfarbstoffs ist.

20

10. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.

11. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Benzothiopyryliumfarbstoffs ist.

25

12. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiazinfarbstoffs ist.

30

13. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.

14. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.
- 5 15. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diarylmethanfarbstoffs ist.
16. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.
- 10 17. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.
18. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.
- 15 19. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines quaternären Azafluorenonfarbstoffs ist.
- 20 20. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Cyaninfarbstoffs ist.
21. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Carbocyaninfarbstoffs ist.
- 25 22. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Azacarbocyaninfarbstoffs ist.
23. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diazacarbocyaninfarbstoffs ist.
- 30 24. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Triazacarbocyaninfarbstoffs ist.

25. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Hemicyaninfarbstoffs ist.

5 26. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diazahemicyaninfarbstoffs ist.

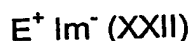
10 27. Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der allgemeinen Formel XXI



15 wobei CAT^+ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder quarternierten Azafluorenon-Farbstoffe

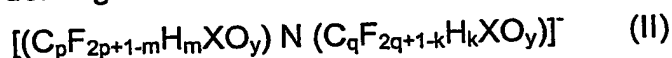
und A^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

20 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXII



umgesetzt wird,

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II)



25

entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

30

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m = 0$ ist, wenn $p = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

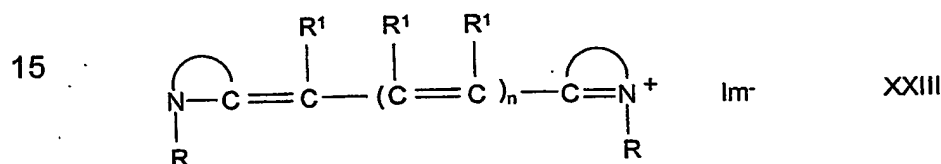
mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfach-bindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylenkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann und

E^+ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl oder Guanidinium ist.

28. Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen gemäß Anspruch 21, wobei der Carbocyaninfarbstoff der Formel XXIII entspricht,



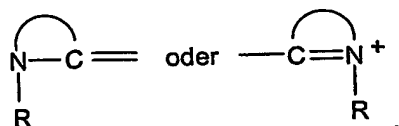
worin

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl bedeutet und

das Ringsystem, dargestellt durch



einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

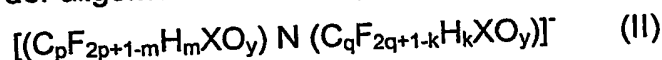
5

Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet

und

10

wobei Im⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

15

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei m = 0 ist, wenn p = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist; y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p

20

oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch

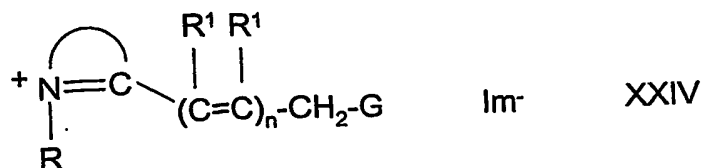
Einfach-bindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F

substituiert sein kann,

25

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIV



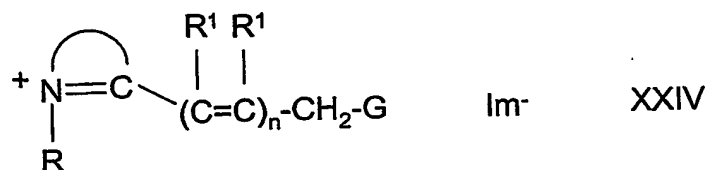
30

verwendet wird, wobei das Ringsystem, R, R¹ und Im⁻ eine der bei Formel XXIII angegebenen Bedeutungen hat und

n 0, 1, 2, 3 oder 4 und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, $CONHAryl$, $C(O)Aryl$ oder $CONHAalkyl$ bedeutet.

5 29. Verbindungen der Formel XXIV



10

wobei

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, $CONHAryl$, $C(O)Aryl$ oder $CONHAalkyl$,

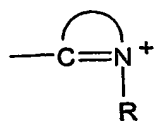
15

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, $OAalkyl$, $OAryl$, $SAalkyl$, $SAryl$, $NHAalkyl$, $N(Alkyl)_2$, $C(O)H$, $C(O)Alkyl$, $C(O)Aryl$, CN, $N=N-Aryl$, $P(Aryl)_2$, $NHC(O)Alkyl$ oder $NHC(O)Aryl$ bedeutet und

20

das Ringsystem, , dargestellt durch



25

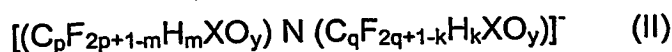
einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

30

Z Wasserstoff, Alkyl, NO_2 , F, Cl, Br, I, OH, COOH, $OAalkyl$, SCN, SCF_3 , $COOAalkyl$, $CH_2-COOAalkyl$, NH_2 , $NHAalkyl$ oder $N(Alkyl)_2$ bedeutet

und

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht und die Variablen

5 X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m = 0$ ist, wenn $p = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

10 mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfach-bindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

15 entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

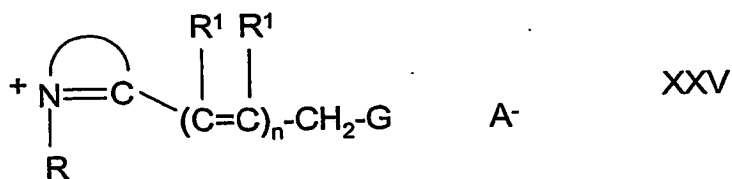
30. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV gemäß Anspruch 29,

20

dadurch gekennzeichnet, dass

eine Verbindung der Formel XXV

25

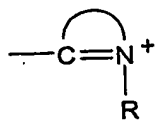


worin

A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

30

das Ringsystem, dargestellt durch



5 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂,

10

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

15

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl bedeutet,

20

mit einer Verbindung der Formel XXVI

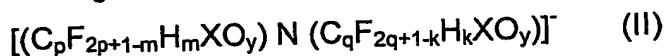


umgesetzt wird, worin

25

E⁺ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C₁-C₄-Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C₁-C₄-Alkyl oder Guanidinium ist und

wobei Im⁻ der allgemeinen Formel (II)



30

entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und 0 ≤ m ≤ 2p+1,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq y 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

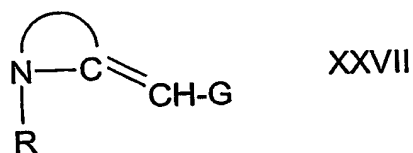
wobei m = 0 ist, wenn p = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p oder q ≥ 1 bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfach-bindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

31. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel XXIV gemäß Anspruch 29, mit der Einschränkung, dass n in Formel XXIV 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVII



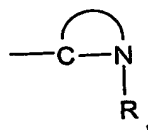
worin

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $\text{N}=\text{C}(\text{R})_2$, CONHAril , $\text{C}(\text{O})\text{Aril}$ oder CONHAlkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

das Ringsystem, dargestellt durch

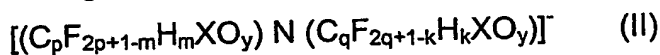


einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet,

mit H⁺ Im⁻ umgesetzt wird,

worin Im⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

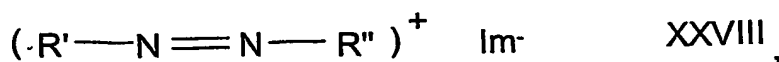
wobei m = 0 ist, wenn p = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p oder q ≥ 1 bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

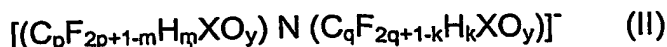
32. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen gemäß Anspruch 6, wobei der Azofarbstoff der Formel XXVIII entspricht



wobei

R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist und

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

5 p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq y 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m = 0$ ist, wenn $p = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

mit der Maßgabe,

10 wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfach-bindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylenkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann,

15

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIX



20

wobei R' und Im^- eine der bei Formel XXVIII angegebene Bedeutung hat, mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R'' umgesetzt wird.

25

33. Verbindungen der Formel XXIX

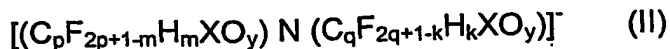


worin

R' Aryl oder Heteroaryl bedeutet und

30

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

5 wobei m = 0 ist, wenn p = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p

oder q ≥ 1 bedeutet,

10

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfach-bindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylenkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

15

34. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 27 zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen in der Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik

20

oder der Elektronik.

25

35. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik oder der Photoindustrie.

30

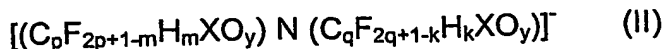
36. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 für CD-Recorder, DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate, Laser Filter, Laser Marking oder Photopolymerisation.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel I



wobei Im^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p 0 bis 20 und $0 \leq m \leq 2p+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq y 2q+1$,

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei m = 0 ist, wenn p = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p

oder q ≥ 1 bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann und

CAT⁺ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Methin-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder quarternären Azafluorenon-Farbstoffe,

zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum Färben von Leder und Papier, zur Anwendung in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.